

JUL 21 1928

1 9 2 6

Nr. 9

PERIODICAL RECEIVED  
GENERAL LIBRARY  
UNIV. OF MICH.

# ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1790 DURCH F. A. C. GREN  
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,  
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,  
P. DRUDE

VIERTE FOLGE  
BAND 80 HEFT 1  
DER GANZEN REIHE 385. BANDES 1. HEFT

KURATORIUM:  
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG  
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
HERAUSGEgeben VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT EINER TAFEL



LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1926 erscheinen die Bände 79, 80 und 81 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.

Redaktionsschluß am 18. Mai 1926.

# Inhalt.

Seite

1. P. Lenard. Zur Entwicklung der Kenntnis von den Geschwindigkeitsverlusten der Kathodenstrahlen in der Materie . . . . .	1
2. P. Lenard. Über Sekundärstrahlung und Absorption von Kathodenstrahlen . . . . .	17
3. H. Busch. Zur Schleiermacherschen Methode der Messung des Wärmeleitvermögens von Gasen . . . . .	33
4. Arnold Reimann. Über die Photoluminescenz des Benzols und einiger Derivate in verschiedenen Aggregat- und Lösungszuständen. (Hierzu Tafel I) . . . . .	43
5. Otto Rietschel. Über den lichtelektrischen Effekt im extremen Vakuum und in Abhängigkeit vom Druck . . . . .	71

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Kolberger Straße 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Änderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuziehen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.





# ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN  
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,  
J. G. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,  
P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 80  
DER GANZEN REIHE 385. BAND

KURATORIUM:  
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG  
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
HERAUSGEgeben VON

W. WIEN UND M. PLANCK

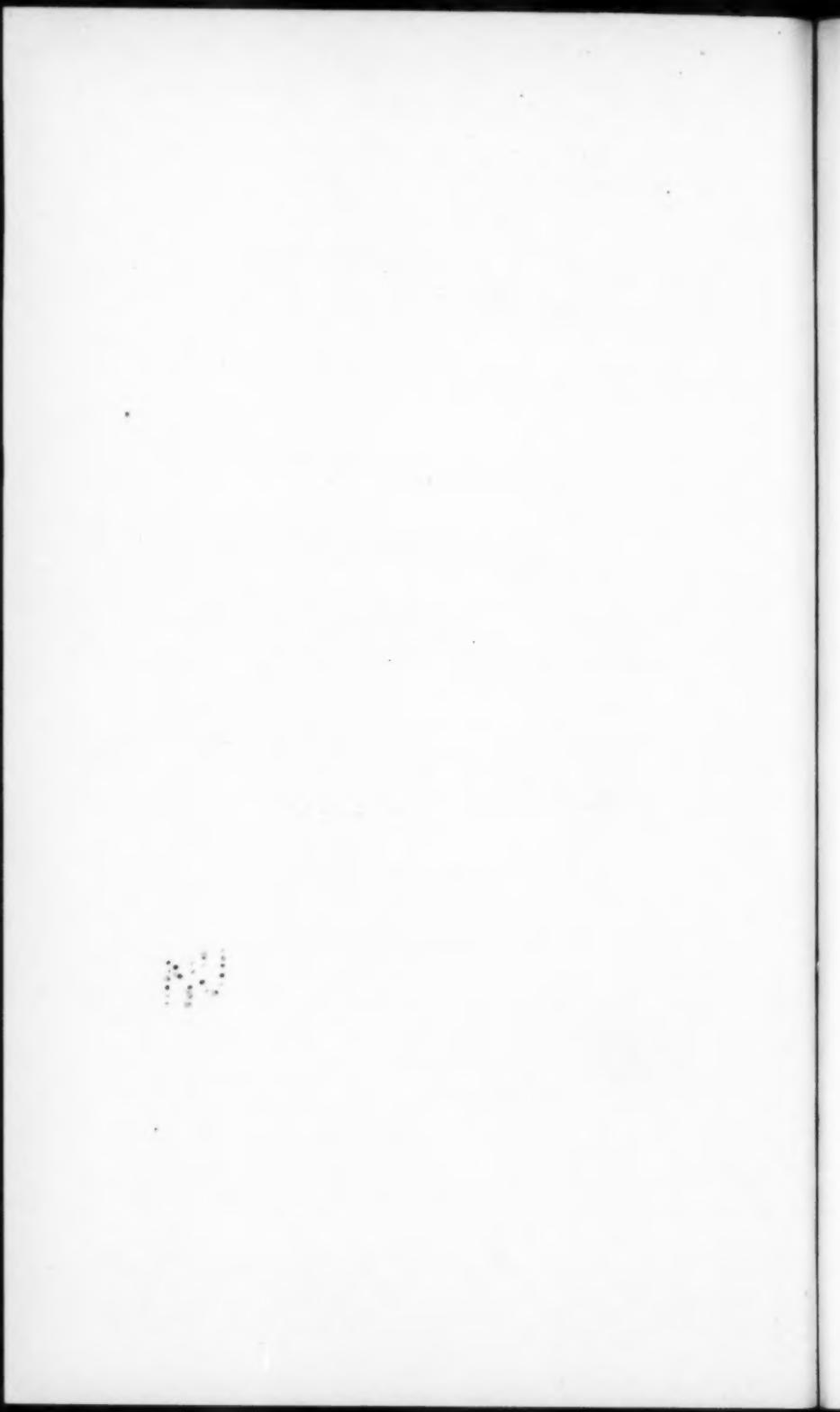
MIT FÜNFZEHN TAFELN



I 9 2 6

---

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH



*Gen.  
Hans*

## Inhalt

### Vierte Folge. Band 80

#### Neuntes Heft

	Seite
1. P. Lenard. Zur Entwicklung der Kenntnis von den Geschwindigkeitsverlusten der Kathodenstrahlen in der Materie . . . . .	1
2. P. Lenard. Über Sekundärstrahlung und Absorption von Kathodenstrahlen . . . . .	17
3. H. Busch. Zur Schleiermacherschen Methode der Messung des Wärmeleitvermögens von Gasen . . . . .	33
4. Arnold Reimann. Über die Photoluminescenz des Benzols und einiger Derivate in verschiedenen Aggregat- und Lösungszuständen. (Hierzu Tafel I) . . . . .	43
5. Otto Rietschel. Über den lichtelektrischen Effekt im extremen Vakuum und in Abhängigkeit vom Druck . . . . .	71

*Redaktionsschluß am 18. Mai 1926*

#### Zehntes Heft

1. Erich Kretschmann. Theorie der Dauerströme in Supraleitern . . . . .	109
2. Alfons Bühl. Über die elektrische Doppelschicht an der Oberfläche von Quecksilber . . . . .	137
3. Otto Blüh. Berichtigung zu meiner letzten Notiz . . . . .	181
4. H. Zahn. Ein neues Meßprinzip zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstante gut leitender Substanzen . . . . .	182
5. H. Hellmann und H. Zahn. Die Dielektrizitätskonstanten gut leitender Elektrolytlösungen . . . . .	191
6. Ernst Schneider. Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über die Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff . . . . .	215

*Redaktionsschluß am 27. Mai 1926*

## Elfes Heft

	Seite
1. B. Pogány. Über die Wiederholung des Harress-Sagnacschen Versuches. (Hierzu Tafel II und III) . . . . .	217
2. Wilhelm Bauer. Das Widerstandsgesetz schnell bewegter Kugeln in Wasser . . . . .	232
3. E. Kleinmann. Über die zeitliche Ausbildung der Oberflächenspannung von Kochsalzlösungen . . . . .	245
4. Helmut Kulenkampff. Über die Ionisierung von Luft durch Röntgen- und Kathodenstrahlen . . . . .	261
5. Eberhard Buchwald. Gittergeister bei unperiodischen Teilungsfehlern . . . . .	279
6. J. Schröer. Beitrag zur Messung von Röntgennormalen. (Hierzu Tafel IV) . . . . .	297
7. E. Wilhelmy. Zeeman-Effekt am Bogen- und Funkenspektrum von Molybdän. (Hierzu Tafel V und VI) . . . . .	305

*Redaktionsschluß am 2. Juni 1926*

## Zwölftes Heft

1. Wilhelm Zimmermann. Über lichtelektrische Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen . . . . .	329
2. Carl Heinrich. Spektralphotometrische Untersuchung der sichtbaren Strahlung des negativen Glimmlichts in Neon und Helium . . . . .	349
3. E. Fues. Das Eigenschwingungsspektrum zweiatomiger Moleküle in der Undulationsmechanik . . . . .	367
4. Marie Lewitsky. Der Zeeman-Effekt im Palladiumspektrum. (Hierzu Tafel VII) . . . . .	397
5. B. Frey. Über die Unabhängigkeit des Funkenpotentials von der Temperatur . . . . .	408
6. G. Wolfeohn. Über das Bogenspektrum des Kupfers bei verminderter Druck. (Hierzu Tafel VIII) . . . . .	415
7. Carl Ramsauer. Erwiderung an Hrn. T. Schliomka . . . . .	436

*Redaktionsschluß am 22. Juni 1926*

## Dreizehntes Heft

1. E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem . . . . .	437
2. Johannes Picht. Die Intensitätsverteilung in einem astigmatischen Strahlenbündel in Abhängigkeit von dem Brennlinienabstand und der Öffnung auf Grund der Wellentheorie des Lichtes . . . . .	491
3. R. Tomaschek. Über Versuche zur Auffindung elektrodynamischer Wirkungen der Erdbewegung in großen Höhen II. . . . .	509
4. Theodor Sexl. Ergänzung zu B. Baule „Theoretische Behandlung der Erscheinungen in verdünnten Gasen“ . . . . .	515

## Inhalt

VII

	Seite
5. E. Rupp. Zur Leuchtdauer der Atome, Abklingung bei den Alkalien und im Magnetfeld . . . . .	524
6. Erich Kretschmann. Berichtigung zu der Abhandlung: „Theorie der Dauerströme in Supraleitern“ . . . . .	532

*Redaktionsschluß am 13. Juli 1926*

## Vierzehntes Heft

1. Adolf Knodel. Über die Gasströmung in Röhren und den Luftwiderstand von Kugeln. (Hierzu Tafel IX und X) . . . . .	533
2. Gerhard C. Schmidt. Über Ionenstrahlen. . . . .	588
3. Ernst Homma. Die Zerstreuungsgesetze der Kanalstrahlen bei ihrem Durchgang durch feste Körper . . . . .	609
4. Werner Kolhörster. Bemerkungen zu der Arbeit von R. A. Millikan: „Kurzwellige Strahlen kosmischen Ursprungs“	621

*Redaktionsschluß am 24. Juli 1926*

## Fünfzehntes Heft

1. W. Heitler. Zwei Beiträge zur Theorie konzentrierter Lösungen	629
2. Artur v. Hippel. Kathodenzerstäubungsprobleme. (I. Mitteilung.) (Hierzu Tafel XI bis XV) . . . . .	672
3. Martin Rusch. Über eine neue Methode zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes gegenüber langsamem Elektronen .	707
4. F. Kiebitz. Zur Berechnung des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes . . . . .	728

*Redaktionsschluß am 29. Juli 1926*

## Sechzehntes Heft

1. R. Stadler. Über die Phosphoreszenzregung durch mittelschnelle Kathodenstrahlen . . . . .	741
2. G. Hoffmann. Registrierbeobachtungen der Höhenstrahlung im Meeressniveau . . . . .	779
3. A. Magnus und A. Hodler. Messungen der spezifischen Wärme des Silbers und des Diamanten im Gebiete hoher Temperaturen . . . . .	808
4. T. Engset. Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen . . . . .	823

*Redaktionsschluß am 21. August 1926*

## Nachweis zu den Figurentafeln

---

Tafel I.	A. Reimann
" II u. III.	B. Pogány
" IV.	J. Schröer
" V u. VI.	E. Wilhelmy
" VII.	M. Lewitzky
" VIII.	G. Wolfsohn
" IX u. X.	A. Knodel
" XI—XV.	A. v. Hippel

---

# ANNALEN DER PHYSIK

## VIERTE FOLGE. BAND 80

*1. Zur Entwicklung der Kenntnis von den Geschwindigkeitsverlusten der Kathodenstrahlen in der Materie;  
von P. Lenard*

Es seien mir als altem Mitarbeiter der „Annalen“ gelegentlich auch einige geschichtliche Bemerkungen gestattet. Der gegenwärtige Anlaß dazu ist ein Artikel des Hrn. E. Warburg<sup>1)</sup> zu dem ich mich äußern muß. Er bringt nicht etwa Richtigstellungen zum sachlichen Inhalt irgendeiner meiner Arbeiten, was dankenswert wäre und vielleicht auch ganz der weiteren Forschung überlassen werden könnte, sondern mehr oder weniger offene Verdächtigungen meiner Denkweise, was dem Versuch gleichkommt, den Inhalt der Gesamtheit meiner Arbeiten zu entwerten (sofern er nicht bereits an seinen Früchten als echt und also nicht entwertbar sich gezeigt hätte und sofern nicht gesundes Urteil der Leser den Versuch vereitelt). Denn dem Naturforscher, dessen Wahrhaftigkeit irgendwie zweifelhaft ist, ist voller Wert seiner Arbeiten durchaus abzusprechen. — Daß aber Hrn. Warburgs dahin zielender Versuch mißglückt ist, davon kann das Folgende, das somit nicht meiner Person, sondern dem Vertrauen auf meine veröffentlichten Arbeiten und damit der Wissenschaft dienen soll, gutwillige Leser überzeugen. Auch bedarf die Entwicklung der Kenntnis von den Geschwindigkeitsverlusten der Kathodenstrahlen überhaupt noch einer andern Beleuchtung als Hr. Warburg sie ihr gegeben hat. —

1. Ich bin in der Tat der erste gewesen (ohne damit etwas besonderes sagen zu wollen), der die Frage einer Veränderung der magnetischen Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen bei Durchsetzung von Materie (Gasen, Metallschichten) gestellt und in einwandfreien, reinen Versuchen bearbeitet

E. J. G.

1) E. Warburg, Zeitschr. f. Phys. 35. S. 177. 1925.

hat (1894).<sup>1)</sup> Die Beobachtungen, bei welchen die Lagen der das Strahlende bezeichnenden Phosphoreszenzflecke in einer Reihe verschiedener Fälle an Millimeterskalen abgelesen wurden, zeigten mir, „daß die Größe der magnetischen Ablenkung überhaupt nicht beeinflußt wird durch das Medium in welchem die Strahlen beobachtet werden; daß vielmehr die Ablenkbartigkeit einer und derselben Art von Kathodenstrahlen stets unveränderlich die gleiche bleibt, in allen Gasen, bei allen Drucken, bei jeder Intensität der Strahlen und auch dann, wenn dieselben eine vorgeschobene Metallwand zu durchsetzen hatten; daß dagegen bei verschiedenen Gasdrucken Kathodenstrahlen verschiedener Art erzeugt werden, welchen Ablenkbartigkeit in verschiedenem Grade zukommt.“<sup>2)</sup> — Die Ablenkungen betrugen bei den Versuchen, wo die meiste Materie in den Strahlweg geschaltet war (Al-Blatt) und die der Auswertung zu Geschwindigkeitsverlust nach späterer Kenntnis von der Natur der Strahlen zugänglich sind, „10 mm ( $\pm 0,5$  mm).“<sup>3)</sup>

1) P. Lenard, „Über die magnetische Ablenkung der Kathodenstr.“ Ann. d. Phys. u. Chem. 52. S. 23—33. 1894. Es ist dort auch die Bedeutung der Ablenkung als Geschwindigkeitsmaß für den Fall, daß Kathodenstrahlen bewegte negativ geladene Teilchen sein sollten, ausdrücklich hervorgehoben.

2) P. Lenard, a. a. O., S. 24. Wenn oberflächliche Leser falsche Angaben über Veröffentlichungen machen, die sie zitieren, wie das dieser meiner Arbeit widerfahren ist, so kann man dafür den gefälschten Verfasser, der, wenn er ehrlich ist, eine Abweichung von der Wahrheit nur übel empfinden muß, nicht auch noch verantwortlich machen, wie das Hr. Warburg a. a. O. tun will. Es hieße das Billigkeit auf den Kopf stellen. Was veröffentlicht ist, liegt dem wirklich Wißbegierigen auch jederzeit in den Büchereien vor. Nicht nur von diesem Gesichtspunkt aus, sondern auch aus Achtung vor wissenschaftlichen Zeitschriften habe ich es andauernd unterlassen, falsche Zitierungen oder Auslegungen meiner Arbeiten in allen 40 Jahren sofort öffentlich festzustellen. Ich habe aus gleichem Grunde auch niemals förmliche Prioritätsansprüche erhoben, auch nicht wo es ganz naheliegend gewesen wäre. Da nun aber, wenn man Hrn. Warburgs Ansicht folgt, der Sachverhalt umgedreht sich findet, so sei es mir gestattet im oben weiter folgenden einiges ausdrücklich richtigzustellen, was auch Hr. Warburg bei Benutzung meiner Arbeiten nicht zutreffend angibt, zumal er auch sein eigenes Irregehen gegen mich zu wenden sucht.

3) P. Lenard, a. a. O. S. 27. Die Fehlergrenze  $\pm 0,5$  mm ist dort ausdrücklich angegeben.

Da eine Geschwindigkeitsänderung der Änderung der magnetischen Ablenkung, also einer Änderung jener 10 mm  $\pm 0,5$  mm proportional ist, war, nach heutigen Anforderungen (und Möglichkeiten) beurteilt, eine sehr geringe Genauigkeit erreicht, die die Möglichkeit einer gewissen, nicht ganz kleinen Geschwindigkeitsänderung offen ließ. Dennoch war die angegebene Feststellung ein bedeutsames Ergebnis. Denn es war damals die Hypothese von der strahlenden Materie, worunter man gewöhnlich negativ geladene Moleküle sich vorstellte, noch nicht allseitig aufgegeben worden<sup>1)</sup>, und für geschleuderte Moleküle waren in den Gasen und in Aluminium sehr grobe, stark merkbare Geschwindigkeitsverluste zu erwarten gewesen. Es war somit die Einsicht in die Natur der Strahlen durch die Beobachtungen um einen Schritt weiter gediehen, und in dieser Absicht waren die Versuche ausgesprochenermaßen auch unternommen; sie wollten einen Beitrag zu damals wichtigen Fragen der Naturforschung liefern und haben das auch getan. Jedoch, reine und quantitative Versuche können auch weitergehender Verwertung viel später noch zugänglich sein; sie werden durch inzwischen gewonnene, neue Einsichten nicht entwertet, da sie Naturfeststellungen bedeuten, sondern sie bleiben stets zu neuen Schlüssen bereit. Ich konnte mir daher erlauben, 24 Jahre später diejenige Geschwindigkeitsänderung in der benutzten 0,005 mm dicken Aluminiumschicht aus den Angaben der alten Veröffentlichung zu berechnen, die, wenn sie vorhanden gewesen wäre, meinen damaligen Messungen durchaus nicht hätte entgehen können. Da die gemessenen Ablenkungen ( $10 \pm 0,5$ ) mm waren, ist die gesuchte Änderung der Ablenkung, d. i. die Differenz zweier solcher Ablenkungen  $(10 \pm 0,5)$  mm –  $(10 \pm 0,5)$  mm =  $(0 \pm 1,0)$  mm, d. h. es hätte eine Änderung der Ablenkung von  $\pm 10$  Proz. dagewesen sein können, ohne bemerkt zu werden, aber keine von Null noch mehr abweichende. Dies ist gar nicht willkürlich gerechnet, wie Hr. Warburg meint, sondern es ist das Ergebnis einer ganz gewöhnlichen Subtraktion mit richtiger Berücksichtigung der Bedeutung des Zeichens  $\pm$  bei An-

1) Vgl. die Einleitung zur zitierten Abhandlung, Annalen 52, S. 33; auch „Über Kathodenstrahlen“ Nobelvortrag, 2. Aufl. Ver. wiss. Verl. Berlin 1920. S. 25 und 76.

gaben der Grenzen möglicher Fehler, und eine solche Angabe waren in der Tat jene  $\pm 0,5$  mm in der unsprünglichen Veröffentlichung.

Wer meine Rechnung „einigermaßen willkürlich“ nennt, hat noch nicht begriffen, wozu die Rechnung dienen sollte: Nämlich zur Ermittlung derjenigen Geschwindigkeitsänderung unterhalb (und sicher nicht oberhalb) welcher die wirkliche Geschwindigkeitsänderung zu suchen ist. Diese Angabe war ernstlich erforderlich gewesen, als ich in den Jahren 1915—17 die gesamte Literatur über Kathodenstrahlen bearbeitete.<sup>1)</sup>

1) „Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten“, erschienen 1918, Neuherausgabe 1925 (Verlag Winter, Heidelberg); im folgenden mit „Qu. ü. K.“ bezeichnet. Man sehe dort (S. 54, Note 125) auch die ganz eingehend mitgeteilte Überlegung zu obigem. Obgleich Hr. Warburg seine Kritik hauptsächlich gegen dieses Werk richtet, scheint er es nicht zu kennen, einige herausgerissene Sätze ausgenommen. Gegenüber den starken Entstellungen des Inhalts dieses Werkes, welche Hr. Warburg seinen Lesern bietet, muß ich Zweifelnde bitten, die hier auch weiter noch anzugebenden Stellen nachzulesen. Sie werden beispielsweise auch finden, daß meine alten Messungen über magnetische Ablenkbarkeit überall ganz ausdrücklich nur für einen „Grenzwert“ des Geschwindigkeitsverlustes herangezogen sind, und mit einem Grenzwert-Zeichen (Grenzlinie mit Pfeilspitze) sind sie auch in die graphische Darstellung Taf. I dort eingetragen. Daß dort die einzelnen Angaben in zeitlicher Reihenfolge mit Jahreszahlen angeführt wurden, dies ergab sich aus der Unmöglichkeit richtiger Beurteilung von Ergebnissen ohne Berücksichtigung der Entstehungszeit; die Meßgenauigkeit schreitet bekanntlich stetig vor. Ich bin übrigens bei der Einhaltung der Reihenfolge von Datierungen stets peinlich verfahren, doch konnten der Absicht des Werkes entsprechend in demselben nur Veröffentlichungen berücksichtigt werden, die zu kritischer und quantitativer Verwertung Handhabe boten. Maßgebend war dann ihr Eingangsdatum bei einer Schriftleitung (bzw. Fakultät, Akademie) gewesen. Man findet im Sachverzeichnis von „Qu. ü. K.“ eine Anzahl von Gruppen solcher nach Datierung geordneter Veröffentlichungen in übersichtlicher Weise zusammengestellt (z. B. über Grenzdickenmessungen, Sekundärstrahlungsmessungen usw.), und eben infolge der Gewissenhaftigkeit der Auswahl und Anordnung kann auch der ernste Historiker daraus Nutzen ziehen. Insofern er die praktische Brauchbarkeit als wesentlichen Teil eines Fortschrittes ansieht, findet er die in späteren Zeiten immer schwerer zu sammelnde (von ihm natürlich selbst einzusehende) wesentliche Literatur vollständig zusammengestellt (ein einzelnes Übersehen ausgenommen, worüber eine nachfolgende Mitteilung handelt). Eine rein historische, von allgemeinen Gesichtspunkten ausgehende Darstellung eines Teiles der Entwicklung der

Denn es fehlten in der betreffenden Geschwindigkeitsgegend (um  $\frac{1}{3}$  Lichtgeschwindigkeit) damals noch immer einwandfreie Angaben über die Größen der Geschwindigkeitsverluste<sup>1)</sup>, und es mußte außerdem darauf ankommen, *sämtliche* und vor allem alle einwandfreie, aus reinen Versuchen gesammelte Erfahrung heranzuziehen. Daß meine damals über 20 Jahre alten Versuche hierbei noch dienen konnten, dies dürfte man ruhig erfreulich finden (statt es zu bemängeln). Jedenfalls war es aber notwendig sie heranzuziehen, wenn man möglichst sicher wissen wollte, wie es mit den Geschwindigkeitsverlusten in der besagten Geschwindigkeitsgegend quantitativ steht. Es ist klar, daß ein ernst zu nehmender, d. i. aus reinen Versuchen erhalten Grenzwert sogar viel mehr wert ist als noch so viele in mehr oder weniger unreinen, nicht genügend reduzierbaren Messungen „wirklich beobachtete“ Werte.<sup>2)</sup> Die so, durch Heranziehung sämtlicher Erfahrung, erhaltene Kurve („Qu. ü. K.“, Taf. I), welche die Verluste als Funktion der Geschwindigkeit angibt, hat brauchbare Schlüsse (besonders über die Energieverhältnisse der Kathodenstrahlen) erlaubt<sup>3)</sup>, und sie kann auch heute noch fast unverändert gelten (vgl. 3).

2. Zur Zeit meiner im Vorhergehenden betrachteten Messungen über Ablenkbarkeitsänderung der Kathodenstrahlen war die Natur dieser Strahlen erst noch in Aufklärung begriffen. Vier Jahre später, 1898, war die Überzeugung begründet<sup>4)</sup>, daß die Strahlen mit bestimmter Geschwindigkeit bewegte, negative Elementarquanten der Elektrizität seien.

---

Kenntnis von den Kathodenstrahlen habe ich an anderer Stelle gegeben (Nobelvortrag „Über Kathodenstrahlen“, 2. Aufl., Ver. wiss. Verl., Berlin 1920).

1) Die vorhandenen Angaben widersprachen einander teilweise sogar fast in der Größenordnung der Verluste; die Belege finden sich eingehend in „Qu. ü. K.“ S. 49—57. Als Beispiel sei angeführt, daß das Verlustmaß  $dv/dx$  betragen hätte: nach Leithäuser bei  $v = 0,26$  0,002; nach Whiddington bei  $v = 0,29$  0,009. Also starker Widerspruch, da sonst Abnahme (nicht starke Zunahme) der Verluste bei steigender Geschwindigkeit beobachtet war. Man sehe dazu die stark zerstreute Lage der einzelnen Beobachtungspunkte in Taf. I Qu. ü. K.

2) Vgl. hierzu über „Reine Versuche“ P. Lenard, Nobelvortrag 2. Aufl., S. 70.

3) Vgl. „Qu. ü. K.“, S. 165 u. ff.

4) Vgl. das Historische hierzu a. a. O. (Nobelvortrag), S. 97.

Hier nach erhielt das Suchen nach Veränderung der magnetischen Ablenkbarkeit der Strahlen in der Materie neue Bedeutung und es wurde dementsprechend an mehreren Stellen wieder aufgenommen, wobei man allerdings meist wenig auf reine Durchführung bedacht war. Einen ersten positiven Erfolg zeigten die Beobachtungen von E. Gehrcke an „reflektierten“ Strahlen<sup>1)</sup> insofern, als diese an Pt und Mg in verschiedener Weise verzögert erschienen, welcher Unterschied durch Störungen nicht erklärbar wäre und also Zeichen einer Geschwindigkeitsbeeinflussung durch den Stoff des „Reflektors“ ist. Dann folgten Hrn. Leithäusers Messungen an Strahlen, die durch Metallblätter gegangen waren<sup>2)</sup> mit positiven, quantitativ allerdings erst nach eingehender Kritik<sup>3)</sup> und nur im Sinne von Grenzwerten<sup>4)</sup> brauchbar gewordenen Ergebnissen. —

Alle diese Beobachtungen beziehen sich auf Strahlen mittlerer Geschwindigkeit. Bei langsamsten Elektronen (4 Volt und 8 Volt) habe ich zuerst bei Gelegenheit meiner Absorptionsmessungen sehr starke und uneinheitliche Geschwindigkeitsverluste nachweisen können.<sup>5)</sup> Bei etwas größeren

1) E. Gehrcke, Berl. Akad. 18. April 1901, S. 461; Dissertat. Berlin 1901; Ann. d. Phys. 8. S. 81. 1902. Dort auch Zitate zweier vorhergegangener Veröffentlichungen zur Frage der Geschwindigkeitsänderung mit nicht entscheidenden Ergebnissen (E. Merrit 1898, W. Cady 1900). Daß die „Reflexion“ keine bloße Oberflächenerscheinung ist wurde erst später nachgewiesen (vgl. „Qu. ü. K.“, S. 194—197).

2) E. Leithäuser, Dissertation Berlin, 31. Juli 1903; Ann. d. Phys. 15. S. 299. 1904; vorläufige Mitteilung von E. Warburg in der Berl. Akad. 1902. S. 267.

3) Vgl. diese in „Qu. ü. K.“, S. 20—22, 26, 55. Hr. Warburg nennt einen Hauptteil dieser Kritik „unbegründet“. Wollte man Hr. Warburg folgen, so würde man in jene oben erwähnte, schon so zutreffend beseitigte vollständige Unsicherheit über die Größe der Geschwindigkeitsverluste wieder zurückfallen (vgl. Fußnote 2 auf S. 5, und Absatz 3); auch andere quantitative Kenntnis über die Kathodenstrahlen würde wieder in die ungeklärten Widersprüche kommen, die vor 1918 so hinderlich waren (vgl. „Qu. ü. K.“, S. 18—34). Ich gehe daher im oben weiter folgenden (3) noch besonders hierauf ein.

4) Hrn. Leithäusers Beobachtungspunkte geben, entsprechend der erwähnten Kritik, untere Grenzwerte der Geschwindigkeitsverluste; sie liegen bei den größten Geschwindigkeiten viel zu niedrig (vgl. „Qu. ü. K.“, Taf. I).

5) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 727. 30. Juli 1903.

Geschwindigkeiten (1600 Volt) zeigten sich zuerst bei Hrn. Bestelmeyers *e/m*-Bestimmung Erscheinungen von Geschwindigkeitsverlust.<sup>1)</sup>

Für größte Geschwindigkeiten wurden Verluste zuerst von Hrn. W. Wilson festgestellt.<sup>2)</sup> Es sind dies zugleich auch die ersten reinen und ganz eingehenden Geschwindigkeitsverlustmessungen überhaupt (1911), wobei allerdings zu bemerken ist, daß die für größte Geschwindigkeiten benutzbaren radioaktiven Strahlenquellen sehr viel leichter reine, von ungewollten elektrischen Kräften nicht gestörte Versuche gestatten, als die Entladungsrohren.

3. Hiermit konnte das Statthalten von Geschwindigkeitsverlusten in allen Geschwindigkeitsgebieten als festgestellt gelten. Gesicherte quantitative Kenntnis ergab sich aber erst nach kritischem Studium auch der weiterhin bis 1918 hinzugekommenen Messungen<sup>3)</sup>, nach Einführung einer scharfen Definition des Verlustmaßes<sup>4)</sup> und bei Vergleichung mit aller übrigen Erfahrung an Kathodenstrahlen (Sekundärstrahlung, Energieverhältnisse, Diffusion<sup>5)</sup>), wie es in „Qu. ü. K.“ durchgeführt ist. Man erkennt das Zutreffen dieser Behauptung am besten bei Einsicht der sehr zerstreuten Lage der vielen Beobachtungspunkte, verglichen mit der Kurve Taf. I dort. Diese Kurve, welche das scharf definierte Verlustmaß als Funktion der Geschwindigkeit angibt, ist dann durch die seither hinzugekommenen teilweise schon sehr verfeinerten Messungen<sup>6)</sup> auch so gut bestätigt worden, als zu erwarten war.<sup>7)</sup>

Da Hr. Warburg besonders gegen diese meine zusammenfassende Kenntnisdarstellung in „Qu. ü. K.“ in leicht irre-

1) A. Bestelmeyer, Ann. d. Phys. 35. S. 92ff. 1911.

2) W. Wilson, Proc. Roy. Soc. 84. S. 141. 1911.

3) Baxmann 1911, v. Baeyer 1912, Whiddington 1912, Danysz 1913; vgl. „Qu. ü. K.“, S. 50–56.

4) „Qu. ü. K.“, S. 49.

5) Vgl. dazu „Qu. ü. K.“, besonders S. 40 und 41.

6) O. Eisenhut, Diss. Heidelberg 1921; vgl. auch A. Becker, Ann. d. Phys. 75. S. 435. 1924; H. M. Terrill, Phys. Rev. 22. S. 101. 1923; A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 209. 1925; O. Klemperer, Zeitschr. f. Phys. 34. S. 582. 1925. Diese Messungen weisen der Kurve einen im Verhältnis zu früherer Unsicherheit nur sehr wenig veränderten Lauf zu.

7) Über die Erwartung vgl. „Qu. ü. K.“, S. 41 und 42.

führender Weise sich wendet, sei hier noch das Folgende bemerkt:

Hr. Warburg beanstandet meine Kritik der „im Berliner physikalischen Institut in den Jahren 1901—1904 ausgeführten Untersuchungen über Kathodenstrahlen“; er nennt sie „unbegründet“. Man kann aber die Begründung in „Qu. ü. K.“ jederzeit nachlesen<sup>1)</sup> und sie ist sogar sehr ausführlich. Sie geht einerseits im einzelnen auf die Verfahrensweisen bei den Versuchen ein und weist deren leicht auffindbare Mängel als einflußreich nach<sup>2)</sup>; andererseits hebt sie auch die starken Unstimmigkeiten in den Ergebnissen, gegenüber einwandfreien oder besser durchgeführten Messungen, hervor und zeigt sie als offensichtliche Folgen der ersichtlich gemachten Mängel.<sup>3)</sup> Dadurch war Klarheit geschaffen, wo früher Unsicherheit herrschte; gesichertes Wissen war gefördert worden und eben dazu war die Kritik notwendig. Wen das so wenig interessiert, wie allem Anschein nach Hrn. Warburg, der auf alles dies nicht eingehet, wodurch eben seine Beanstandung unbegründet wird<sup>4)</sup>, dem kommt es überhaupt nicht auf die Sache

1) „Qu. ü. K.“, S. 20, 21, mit den zugehörigen Fußnoten; S. 22, 26 mit Note 46; außerdem an mehreren anderen, mittels des Autorenregisters leicht auffindbaren Stellen.

2) Vgl. die w. u. (4) genannten drei Beispiele.

3) Dies ist nicht nur in betreff der Geschwindigkeitsverluste durchgeführt, sondern ganz allgemein, durch alle 7 Abschnitte des „Speziellen Teils“ von „Qu. ü. K.“, wodurch auch ersichtlich ist, daß die Kritik nicht etwa den Arbeiten eines bestimmten Institutes galt.

4) Unbegründet, nämlich ohne weiteres hingestellt, war auch schon Hrn. Warburgs 14 Jahre vor Erscheinen von „Qu. ü. K.“ ausgesprochene, dann öfter wiederholte Verdächtigung des (von mir mehrfach benutzten) Induktoriums zur Erzeugung (ganz genügend) homogener Kathodenstrahlen (Zitate vgl. in „Qu. ü. K.“, S. 20). Man vgl. dazu „Qu. ü. K.“, S. 24. Es war dabei statt vorsichtiger Benutzungsweise des Induktoriums ungeschickte Benutzung vorausgesetzt worden. Heute ist durch die gute Übereinstimmung der mit dem Induktorium (an der Aluminium-Fensterröhre) ausgeführten Messungen verschiedener Art mit sonstiger Kenntnis längst erwiesen (vgl. z. B. „Qu. ü. K.“, S. 86, Note 220 und Taf. III), daß das Induktorium zu den erfolgreichsten, reinsten und in allerletzter Zeit, mit Ausbau der schon von Anfang eingeführten Benutzungsmaßregeln (vgl. „Qu. ü. K.“, S. 86, Note 219) sogar auch zu den feinst durchgeführten quantitativen Untersuchungen über Kathodenstrahlen festbestimmter Geschwindigkeit gedient hat (vgl. besonders A. Becker, Ann. d. Phys. 78, S. 211. 1925).

an.<sup>1)</sup> Mir dagegen war es vor allem um Förderung der Sachkenntnis zu tun gewesen, sonst wäre mir öffentliche Kritik ganz fern gelegen; ich habe sie in „Qu. ü. K.“ überhaupt erst unternommen als die verwirrenden Mängel<sup>2)</sup> schon fast 10 Jahre hindurch zu merken waren, als sie meiner eigenen Arbeit und der meiner Umgebung<sup>3)</sup> unangenehm hinderlich geworden waren und als Abhilfe von anderer Seite doch fortdauernd ausgeblieben war.

4. Die Influenzmaschine zur Kathodenstrahlerzeugung betreffend weist Hr. Warburg auf eine vermeintliche Ablehnung dieser Spannungsquelle meinerseits hin. Ich habe mich jedoch nicht mit der Ablehnung von Apparaten befasst<sup>4)</sup>; wohl aber war ich genötigt, um der Heraussuchung und künftigen Sicherung einwandfreier Messungen willen mit *demjenigen*, zu sorglosem *Gebrauch* der Influenzmaschine mich zu befassen, der unter anderen die viel zu niedrig ausgefallenen Geschwindigkeitsmessungen zur Folge hatte (3 Beispiele w. u.), und ich habe dies mit aller wünschenswerten Gründlichkeit getan.<sup>5)</sup> —

1) Oder er ist zufrieden mit zwei ganz verschiedenen Aussagen über Dasselbe, die doch beide richtig sein sollen, obgleich sie einander widersprechen (wie „spezielle“ und „allgemeine“ Relativitäts„theorie“). Wann wird man bemerken, daß diese schon fast herrschend gewordene Geistesrichtung das Ende gediegener Naturforschung bedeutet?

2) Wer dieser nun schon länger zurückliegenden Mängel sich nicht erinnert, mag ihre Charakterisierung in Beispielen in „Qu. ü. K.“ nachlesen: Über Absorptionsangaben S. 98 (vorletzter Absatz); über Geschwindigkeitsverlustangaben S. 50 (erster Absatz) und S. 53 (Note 121); über den üblich gewesenen Gebrauch undefinierter Begriffe, wodurch Zahlenangaben überhaupt wertlos wurden, S. 15 (Note 6).

3) Vgl. die Tätigkeitsberichte des Radiolog. Instituts (Zitate in „Qu. ü. K.“, S. 13).

4) Man lese die betreffenden Ausführungen in „Qu. ü. K.“, S. 20—28.

5) Man vgl. auch die hauptsächlich der Aufklärung halber unternommenen Experimentaluntersuchungen von O. Devik (Ann. d. Phys. 45. S. 941. 1914; dazu „Qu. ü. K.“, S. 21, 23, 195) und O. Eisenhut (Diss. Heidelberg 1921; auch A. Becker, Ann. d. Phys. 75. S. 435. 1924, dazu „Qu. ü. K.“, Neuherausgabe 1925, S. X, XI), die allerdings auch noch Anderes forderten. Die erstere Arbeit weist besonders nach, daß elektrische Schwingungen die Ursache der Messungsfälschungen sind. Die zweite zeigt dies auch sogar noch durch Wiederholung eines Teils der Leithäuserschen Versuche; sie zeigt außerdem, daß die Störungen bei Anwendung von Glühelektroden leicht ganz fern zu halten sind.

Wer Interesse an Sachkenntnis hat wird das immer nur begrüßen. Das Wesentliche, für künftige Anwendung der Influenzmaschine mit gewöhnlicher Entladungsröhre nützliche Ergebnis ist dieses, daß mindestens bei Strahlgeschwindigkeiten über 0,2 Lichtg. eine gewisse, in den zuletzt zitierten Arbeiten eingehend erörterte Vorsicht gegenüber Schwingungsvorgängen im Leitersystem nötig ist (die nicht beachtet worden war, da man die Influenzmaschine ebenso *ohne weiteres* für einwandfrei hielt, wie das Induktorium ohne weiteres für untauglich erklärt worden war.<sup>1)</sup> Die Geschwindigkeitsgrenze 0,2 Lichtg. kann dabei natürlich nicht für alle Fälle gelten; doch ist nach dem aufgedeckten Ursprung der Störungen einzusehen, daß dieselben stets um so weniger zu befürchten sind, je kleiner die Spannungen sind, mit denen man arbeitet.<sup>2)</sup> Es ist daher gar nichts Neues, und nimmt sich nur sonderbar aus, wenn jemand hervorhebt auch einmal ohne Störungen mit der Influenzmaschine gearbeitet zu haben, worauf Hr. Warburg Gewicht legt. Jeder Experimentator weiß, daß es weniger auf die Apparate ankommt, die man benutzt, als vielmehr auf die Beachtung dessen, was bei der Benutzung vor sich geht, und die Versäumnis des letzteren in gewissen Fällen ist der springende Punkt.

Folgendes sind zur besonderen Verdeutlichung 3 an den unten angegebenen Stellen gut nachgewiesene Beispiele wesentlich zu gering gemessener Strahlgeschwindigkeiten, offenbar infolge der nachgewiesenermaßen bei höheren Spannungen leicht auftretenden Schwingungen, derer Scheitelspannung die Entladung bewirkt (wie beim Induktorium), während die Meßinstrumente nur die (für konstant gehaltene) geringere, mittlere Spannung der Influenzmaschinenleitung angeben: 1. bei Geschwindigkeitsverlustmessungen<sup>3)</sup>; 2. bei Absorptionsmessungen<sup>4)</sup>;

1) Vgl. „Qu. ü. K.“, S. 26 oben, wo auch Taf. I dort zitiert ist, aus der das starke Anwachsen der Störung über 0,2 Lichtg. unmittelbar deutlich ersichtlich ist (zu tiefe Lage der Punkte von Leithäuser; zu gehörige Textstelle S. 55 dort).

2) Vgl. „Qu. ü. K.“, S. 21.

3) Man sehe „Qu. ü. K.“, Taf. I, Punkte von Leithäuser und vgl. dazu den Text S. 55 dort.

4) Man sehe „Qu. ü. K.“, S. 21 mit Note 25a und S. 98 (4. Absatz) (Absorptionsmessungen von Leithäuser).

3. bei Messungen von Rückdiffusion.<sup>1)</sup> Daß die Geschwindigkeit einheitlich sein kann (was beim Induktorium auch nahezu der Fall ist) hat damit nichts zu tun; sie war eben doch der Schwingungsstörungen halber falsch gemessen, und diese Störungen beeinflussen außerdem durch ihre Wellenkräfte auch sonst die Erscheinungen.<sup>2)</sup>

5. Es sind noch die Abweichungen von den mittleren Geschwindigkeitsverlusten bei einheitlicher Anfangsgeschwindigkeit zu betrachten. Meine Angabe „die Geschwindigkeitsverluste in der Materie sind (bei Strahldurchgang in ursprünglicher Richtung) nahe einheitlich“<sup>3)</sup> wird von Hrn. Warburg ebenfalls als „unbegründet“ bezeichnet. Dies mißachtet aber Tatsachen<sup>4)</sup> und ist auch wohl nur wegen einer Hypothese oder Theorie (des Strahldurchgangs durch Metalle) geschehen, welche auf wesentlich und stets sehr starke Uneinheitlichkeit der Geschwindigkeitsverluste gegründet war.<sup>5)</sup> Ich hatte, in der Meinung, daß es vor allem auf Tatsachen ankomme, sämtliche bis 1918 bekannte, einwandfrei festgestellte hierhergehörige Tatsachen in „Qu. ü. K.“ zusammengestellt<sup>6)</sup>, und daraus zunächst den Schluß gezogen (S. 27 dort), daß man „bei Strahldurchgang in ursprünglicher Richtung in erster Annäherung mit mittleren Geschwindigkeitsverlusten pro Wegseinheit,  $d v/dx$ , als Funktion der Geschwindigkeit rechnen darf“, wozu dann  $d v/dx$  noch ausdrücklich als „maximal vertretene“ Geschwindigkeitsänderung definiert wird, unter besonderem Hinweis auf die Nichteinheitlichkeit, aber auch auf

1) Man sehe „Qu. ü. K.“, S. 196 u. 197 (VII, B 2b mit Note 557) (Rückdiffusionsmessungen von Warburg und Williams).

2) Besonders Beschleunigung fast niemals fehlender Sekundärstrahlung kommt hier in Betracht (vgl. „Qu. ü. K.“, S. 22, 23).

3) Absatzüberschrift in „Qu. ü. K.“, S. 25.

4) Wer „Qu. ü. K.“ aufschlägt, wird sich über das „unbegründet“ auch nur wundern können; denn der Satz ist Überschrift längerer Ausführungen (S. 25—27), die nichts weiter enthalten, als eben die Begründung und zwar eine, die auch heute noch zutrifft. Was noch übrig bliebe, wäre lächerlicher Streit um das Wort „nahe“, dessen Bedeutung im einzelnen übrigens aus „Qu. ü. K.“ ebenfalls zu ersehen ist (vgl. w. u.).

5) Hr. Warburg zitiert selbst seine betreffende Abhandlung von 1904.

6) Einleitend an der angegebenen Stelle und weiter eingehend im besonderen Abschnitt über Geschwindigkeitsverluste S. 49—62.

die Zweckmäßigkeit von deren Beiseitesetzung, wenn eine umfassende, vereinfachte Behandlung des Gesamtgebietes aller Elektronengeschwindigkeiten in erster Annäherung erreicht werden soll.<sup>1)</sup> Das Letztere ist auch befriedigend gelungen. Die Rechnung mit mittleren (maximal vertretenen) Geschwindigkeitsverlusten hat sich als sehr brauchbare Grundlage gezeigt, besonders auch bei Beurteilung der Energieverhältnisse<sup>2)</sup>, und sie ist auch erweiterungsfähig; man kann die Nichteinheitlichkeit, wo es nötig wäre, noch mit in Rechnung setzen.

Will man diese aus allgemeiner Erfahrung geschöpfte Grundlage zugunsten der von Hrn. Warburg berechneten speziellen Hypothese verlassen, so steht man wieder so ratlos, bestenfalls auf verwickelte Rechnungen angewiesen, einer — wenn auch nur angenäherten — quantitativen Beherrschung der Erscheinungen gegenüber, wie vor 30 Jahren. Man darf aber außerdem nicht vergessen, daß Hrn. Warburgs Rechnungen unreine Versuche zur Grundlage hatten und zwar einschließlich deren ganz besonders fragwürdiger quantitativer Einzelheiten.<sup>3)</sup> Die Rechnungen setzen zu groÙe Uneinheitlichkeit der Geschwindigkeitsverluste voraus, als daß sie, außer vielleicht bei sehr langsamten Strahlen, eine brauchbare Annäherung an die Wirklichkeit bieten könnten.

1) Dies findet sich an hervorragender Stelle, am Eingang des Hauptabschnittes über Geschwindigkeitsverlust, mit noch weiteren zugehörigen Erläuterungen (S. 49 mit Note 100), und der Hinweis auf die Nichteinheitlichkeit, die allerdings nicht so stark sei als gewöhnlich angenommen, ist in einer Zusammenfassung noch wiederholt (S. 59, I. B 8). Der Extremfall allerlangsamster Elektronen, wo  $d v/d x$  definitionsgemäß seine Bedeutung verliert („Qu. ü. K.“, S. 57, I. A. 4) ist an dort angegebenen Stellen gesondert behandelt (S. 68 und 185).

2) „Qu. ü. K.“, S. 165—189.

3) Man sehe hierzu die eingehende Erörterung „Qu. ü. K.“ S. 26, Note 46 (vgl. auch Note 47). Die Berechnung von Geschwindigkeitsverteilungen mittels Kurven der Phosphoreszenzhelligkeit, deren Mängel durch Weglassung jedes Maßstabes und sogar des Nullpunktes der Koordinaten der Kurven verdeckt sind, hätte Hr. Warburg wohl ein „gänzlich unzulässiges Verfahren“ nennen dürfen. Es kommen aber noch die Störungen durch die Wellenkräfte der Schwingungen hinzu, deren Vorhandensein durch das Nichtzutreffen der Hauptgeschwindigkeit verraten ist (vgl. 4); wie sehr groß diese Störungen sein können, ist an einem verwandten Fall gezeigt („Qu. ü. K.“, S. 22).

Es sollte daher mein Hinweis in „Qu. ü. K.“ auf die „nahe Einheitlichkeit“ der Geschwindigkeitsverluste in der Tat eine Ablehnung der grundsätzlichen und vollständigen Zurückführung des Absorptionsvorganges auf sehr uneinheitlichen Geschwindigkeitsverlust bedeuten, zugunsten der zunächst weiter zu prüfenden Vorstellung von der grundsätzlichen Verschiedenheit der beiden Vorgänge: Absorption und Geschwindigkeitsverlust. Diese letztere Vorstellung, bei welcher die Uneinheitlichkeit der Geschwindigkeitsverluste nur eine nebensächliche Rolle spielt, hat sich aber auch, mindestens als erste Annäherung bei kleinsten, wie mittleren und größten Geschwindigkeiten, gut bewährt<sup>1)</sup>, indem die ihr entsprechende gesonderte Untersuchung der beiden Vorgänge quantitativ durchgeführt werden konnte; sie bildet auch wesentlichen Teil des von mir in guter erster Annäherung durchgeföhrten einfachen Systems der Beherrschung der verwickelten Elektronenbewegung in Materie.

Man hat aber auch ganz unmittelbaren Anlaß, die Uneinheitlichkeit der Geschwindigkeitsverluste als nebensächlich besonders auch für die Absorption zu betrachten, wenn man z. B. sieht, daß Kathodenstrahlen von 0,52 Lichtg. (also von mittlerer, nicht etwa einen Extremfall bedeutender Geschwindigkeit), welche eine Al-Schicht von 0,0135 mm Dicke durchsetzt haben (wobei jedes durchgegangene Elektron mit mehr als 45000 Al-Atomen<sup>2)</sup> zusammengetroffen ist), doch keine nennenswerten Geschwindigkeitsverschiedenheiten, sondern nur einen sehr nahe einheitlichen Abfall der Geschwindigkeit von 0,52 auf 0,49 Lichtg. aufweisen<sup>3)</sup>, während andererseits rund die Hälfte der Elektronen in der Schicht bleibt (absorbiert ist), also gar keine in Strahlrichtung geordnete Geschwindigkeit mehr übrig hat. Dies macht unmittelbar deutlich, daß die

1) Vgl. dazu im einzelnen auch meine folgende Mitteilung über Sekundärstrahlung und Absorption in diesen Annalen.

2) Soviele Atome liegen auf dem kürzesten Weg durch die Schicht.

3) Das Beispiel findet sich eingehend durchgeführt, mit guten Abbildungen bei A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 209. 1925 (vgl. Taf. III, Abb. 4 dort); aber auch meine alten Untersuchungen von 1894 hatten schon das, worauf es in der Hauptsache hier ankommt, aufs Deutlichste gezeigt (vgl. „Qu. ü. K.“, S. 25); ebenso A. Becker, Heidelberg Akad. 1917, A 13, was aber offenbar alles nicht gesehen werden will.

nur so wenig verlangsamte eine Hälfte der Strahlelektronen einer ganz andern Art von Wechselwirkung mit den Al-Atomen unterworfen gewesen sein muß (Geschwindigkeitsverlust) als die andere Hälfte, die alle geordnete Geschwindigkeit verloren hat (Absorption), während zwischenliegende Wirkungen (Austrittsgeschwindigkeiten wesentlich unterhalb 0,49 Lichtg. ergebend) überhaupt kaum merklich werden. In Voltmaß wäre der angegebene Geschwindigkeitsverlust von 0,52 auf 0,45 Lichtg. etwa 12000 Volt, so daß auf jedes einzelne Zusammentreffen mit einem Atom weniger als 0,27 Volt Geschwindigkeitsverlust kämen. Da man weiß, daß der Energieaustausch mit den Atomen in so kleinen Stufen nicht stattfindet<sup>1)</sup>, ist zu schließen, daß viele Atomdurchquerungen ganz ohne Geschwindigkeitsverlust stattgefunden haben.<sup>2)</sup>

Die Uneinheitlichkeit der Verluste, welche man beobachtet, ist als Folge der für die verschiedenen Elektronen des Strahls nicht ganz gleichen Zahl der wirksamen Durchquerungen anzusehen, wegen Umwegverschiedenheiten im Medium; die Verschiedenheiten der Einzeldurchquerungen müssen im Ergebnis wegen der großen Anzahl wohl ganz herausfallen.<sup>3)</sup> Daraus ist auch verständlich, daß die Uneinheitlichkeit bei den kleineren Geschwindigkeiten größer ist, weil die Elektronenbahnen gekrümmter und daher die Umwegverschiedenheiten größer werden.

Daß die Nichteinheitlichkeit der Geschwindigkeitsverluste, sobald sie überhaupt merklich wird, Einseitigkeit erkennen läßt — Überwiegen der Abweichungen von der maximal vertretenen Geschwindigkeit nach der Seite der geringeren Geschwindigkeiten hin —, dies ist die Folge davon, daß die über Mittel verlangsamten Elektronen größeren weiteren Geschwindigkeitsverlusten ausgesetzt sind, weil die Verluste in gleichen Schichtdicken,  $dv/dx$ , mit sinkender Geschwindigkeit ansteigen. Uneinheitlichkeit und Einseitigkeit treten dementsprechend

1) Die mittlere Stufe ist bei 0,5 Lichtg. etwa 14 Volt (schätzungsweise in Luft), vgl. „Qu. ü. K.“, S. 186 und Tab. 13.

2) Dies ist bereits eingehend untersucht in „Qu. ü. K.“ (S. 188). Bei sinkender Geschwindigkeit werden mehr Durchquerungen wirksam; daher (und wegen des steigenden Umwegfaktors) die steigenden Geschwindigkeitsverluste  $dv/dx$ .

3) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 49 (Note 100).

stets mit gesteigerter Schichtdicke in zunehmendem Maße hervor.<sup>1)</sup> Auch ist einzusehen, daß diese Erscheinungen am meisten bei den kleinsten Geschwindigkeiten hervortreten müssen, weil gegen diese hin  $dv/dx$  als Funktion der Geschwindigkeit in besonders stark zunehmendem Maße ansteigt.<sup>2)</sup>

Es sind somit auch die Uneinheitlichkeiten der Geschwindigkeitsverluste,  $dv/dx$ , als Funktion der Geschwindigkeit vollkommen verständlich, soweit sie überhaupt beobachtet sind, wodurch es nur wieder gerechtfertigt sich zeigt, von vornherein auf die maximal vertretenen Verluste das Hauptaugenmerk gerichtet zu haben. Die Zusammenfassung der bisherigen Kenntnis von der Uneinheitlichkeit der Verluste in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, läßt sich aus Beobachtungen an Al-Schichten, die jeweils 4 bis 6 Proz. der Lineargeschwindigkeit vernichten<sup>3)</sup>, ungefähr wie folgt darstellen: Es ist „nahe einheitlich“ für alle großen Geschwindigkeiten (etwa von 0,6 Lichtg. aufwärts) als „so gut wie ganz einheitlich“ zu deuten<sup>4)</sup>, für mittlere Geschwindigkeiten (etwa 0,3 bis 0,6 Lichtg.) als „sehr auffallend nahe einheitlich“<sup>5)</sup>, für geringere Geschwindigkeiten (etwa 0,15 Lichtg. bis 0,3 Lichtg.) als „immerhin soweit einheitlich, daß eine maximal vertretene Geschwindigkeit gut hervortritt.“<sup>6)</sup> Unterhalb 0,15 Lichtg. sind die Geschwindigkeitsverluste noch nicht gut ver-

1) Man sieht dies für mittlere Geschwindigkeiten bei A. Becker, Ann. d. Phys. 78. Taf. III, 1925, für kleinere Geschwindigkeiten bei O. Klemperer, Z. f. Phys. 34. Abb. 4. S. 542. 1925.

2) Vgl. die Kurvendarstellung Taf. I in „Qu. ü. K.“.

3) Es waren dies jeweils die dicksten Schichten, welche bei den sogleich zu nennenden Verlustmessungen in den verschiedenen Geschwindigkeitsgebieten benutzt wurden, ausgenommen bei O. Klemperer, wo auch Schichten vorkommen, die bis über 20 Proz. maximal vertretenen Verlust geben, mit dementsprechend sehr verstärkter Uneinheitlichkeit.

4) Messungen von Danysz und v. Baeyer („Qu. ü. K.“ S. 26, Note 47).

5) Meine alten Beobachtungen mit guten Abbildungen („Qu. ü. K.“ S. 25); v. Baeyer („Qu. ü. K.“ S. 26, Note 47); A. Becker („Qu. ü. K.“ S. 27, Note 48 und neuerdings Ann. d. Phys. 78. S. 209. 1925, mit ganz besonders deutlichen Abbildungen).

6) O. Klemperer, Z. f. Phys. 34. S. 532. 1925, mit Abbildungen.

folgt<sup>1)</sup>, und für allerkleinste Geschwindigkeiten verliert das Verlustmaß  $dv/dx$ , zu dessen Einführung die „nahe Einheitlichkeit“ überhaupt ins Auge gefaßt worden war, seine Bedeutung.<sup>2)</sup>

Ich denke nun nicht mehr auf ähnliche Herausforderungen einzugehen, wie die des Hrn. Warburg, sondern verweise für solche Fälle von vornherein auf meine, besonders Kathodenstrahlen betreffend sehr leicht zugänglichen, schon gedruckten Veröffentlichungen. Das Beispiel wird auch gezeigt haben, wie sehr nötig es für treffendes Urteil in historischer wie auch in sachlicher Beziehung ist, stets selbst Originalveröffentlichungen einzusehen.

Heidelberg, 15. März 1926.

- 
- 1) Vgl. „Qu. ü. K.“ Taf. I und die Erläuterungen dazu S. 42.  
2) „Qu. ü. K.“ S. 57.

(Eingegangen 10. April 1926)

Ken  
eine  
word  
dere  
in M  
Bem

gem  
ausg  
mess  
Dur  
gleid

schw

lichu  
„Qu.  
der  
word

gefü  
und  
rime

Seku  
1 Pr  
die

420

**2. Über Sekundärstrahlung und Absorption  
von Kathodenstrahlen;**  
**von P. Lenard**

Im Gegensatz zur vorangegangenen Mitteilung<sup>1)</sup>, welche Kennern von „Qu. ü. K.“<sup>2)</sup> nichts Neues brachte, soll hier auf eine übersehene, anscheinend überhaupt wenig bekannt gewordenen Arbeit über Sekundärstrahlung<sup>3)</sup> hingewiesen und deren Einfluß auf die Kenntnis von der Elektronenbewegung in Materie kurz angegeben werden. Hieran knüpfen sich einige Bemerkungen über Absorption.<sup>4)</sup>

**A. Sekundärstrahlung**

1. Hr. Johnson hat totale Sekundärstrahlung<sup>5)</sup> in Gasen gemessen und zwar absolut. Es war dies die erste jemals ausgeführte Messung dieser Art, während früher nur Vergleichsmessungen an verschiedenen Gasen ausgeführt worden waren.<sup>6)</sup> Durch die absolute Messung war zum erstenmal eine Vergleichung der totalen Sekundärstrahlung mit früher schon ge-

1) Ann. d. Phys. 80. S. 1. 1926.

2) Abkürzung für „Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten“, Heidelberg b. Winter 1918, Neuherausgabe 1925.

3) J. B. Johnson, Phys. Rev. 10. S. 609. 1917. Diese Veröffentlichung wurde mir erst nach dem Erscheinen der Neuherausgabe von „Qu. ü. K.“ bekannt; sie war unter vielen wenig wesentlichen, während der Kriegszeit unzugänglich gebliebenen Veröffentlichungen übersehen worden.

4) Weiter für das Gesamtwissen von den Kathodenstrahlen durchgeführt findet sich die neue Erkenntnis an anderer Stelle (P. Lenard und Aug. Becker, Teil „Kathodenstrahlen“ im Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien und Harms).

5) Totale Sekundärstrahlung ist (im Gegensatz zur differentialen Sekundärstrahlung) die gesamte, in unbegrenztem Medium von je 1 Primärelektron befreite Sekundärelektronenzahl (Trägerpaarzahl). Vgl. die Definitionen „Qu. ü. K.“ S. 141.

6) Zu den Vergleichsmessungen vgl. „Qu. ü. K.“ S. 448 u. f. (Noten 420 und 427).

messener differentialer Sekundärstrahlung<sup>1)</sup> möglich geworden unter Zuhilfenahme der ebenfalls gemessenen Absorption. Man kann aus den beiden letzteren die totale Sekundärstrahlung berechnen (s. w. u.), und es zeigte sich, daß die gemessene totale Sekundärstrahlung viel größer ist als die berechnete.

Es ist kaum zweifelhaft, daß die Deutung, welche bereits Hr. Johnson diesem Ergebnis gibt, richtig ist: Daß nämlich die primären Elektronen mehrmals Reflexionen an den Gasmolekülen erleiden, ehe ihre Geschwindigkeit zu gering für Sekundärstrahlungswirkung wird. Man hat dadurch den auch durch direktere Beobachtungen über Reflexion<sup>2)</sup> schon gestützten Nachweis dafür, daß *bei der unechten Absorption (echten Reflexion) bei Luft und anderen Gasen kein so schnelles Absinken der Elektronengeschwindigkeit* zu gastheoretischer Größenordnung stattfindet, als ich der Einfachheit halber früher angenommen hatte.<sup>3)</sup> Nur in — allerdings wichtigen — Einzelheiten der Deutung weiche ich vom Verfasser ab, und es soll auch dies im folgenden näher erläutert werden.

2. Die erwähnte Berechnung der totalen Sekundärstrahlung  $S$  aus der differentialen  $s$  erfolgt in unmittelbar aus den Definitionen der betreffenden Größen hervorgehenden Weise nach der Gleichung<sup>4)</sup>

$$(1) \quad S = \frac{1}{J_0} \int_0^{\infty} Js \, dx$$

oder, da nach dem Absorptionsgesetz

$$(2) \quad J = J_0 e^{-\alpha x}$$

$$(3) \quad S = \int_0^{\infty} s e^{-\alpha x} dx$$

wo sowohl  $s$  als auch der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  Funktion

1) Differentiale Sekundärstrahlung ist (im Gegensatz zur totalen) auf die Schichtdicke 1 des Mediums bezogen. Vgl. die Definitionen „Qu. ü. K.“ S. 141.

2) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 198 bis 201.

3) „Qu. ü. K.“ S. 74.

4) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 147 und auch bereits W. Kossel, Diss. Heidelb. 1911 u. Ann. d. Phys. 37. S. 398. 1912.

der Strahlgeschwindigkeit und damit (wegen der Geschwindigkeitsverluste) auch der durchlaufenen Schichtdicke  $x$  sind. Sieht man von den Geschwindigkeitsverlusten ab, so wird angenähert

$$(4) \quad S = \frac{s}{\alpha}$$

Nach dieser Gleichung hat Hr. Johnson seine gemessene totale Sekundärstrahlung, die wir mit  $S_0$  bezeichnen wollen, mit den bereits früher gemessenen  $s$  und  $\alpha$  verglichen; es zeigte sich

$$(5) \quad S_0 = n S$$

wo  $n$  je nach der Primärgeschwindigkeit  $v$  verschieden groß ist. Bei den sehr kleinen Geschwindigkeiten ( $v = 0,02$  bis  $0,04$  Lichtg.), bei welchen Hrn. Johnsons Messungen allein ausgeführt sind, ist  $n$  von der Größenordnung 10. Die strenge Berechnung von  $S$  nach Gl. (3) ist bei diesen Geschwindigkeiten allerdings nur ganz roh ausführbar mangels genügender Daten für  $s$  und  $\alpha$  als Funktionen von  $x$ , da für  $dv/dx$  für Luft in diesem Geschwindigkeitsgebiet nur indirekte Anhaltspunkte vorliegen.<sup>1)</sup> Bei der angegebenen Größe des Faktors  $n$  kann jedoch wohl nicht bezweifelt werden, daß jedenfalls  $S_0 > S$  ist.

3. Neuerdings sind auch anderweitige Messungen von totaler Sekundärstrahlung in Luft von Hrn. Kulenkampff ausgeführt worden<sup>2)</sup>, die auf die etwas höheren Primärgeschwindigkeiten  $v = 0,15$  bis  $0,28$  Lichtg. sich beziehen und wobei  $n$  ebenfalls groß, mit steigender Primärgeschwindigkeit aber abnehmend sich zeigt. Diese letzteren Messungen gehen allerdings auf einem Umweg vor; sie dienen vor allem der Energiemessung von Hochfrequenzstrahlung, und sie messen von dieser Strahlung in Luft von 1 Atm. Druck erzeugte Trägerzahlen, welche mit Recht als Ergebnis der Sekundärstrahlung einer bis auf weiteres nach dem Lichtquant der Hochfrequenzstrahlung auf Menge und Geschwindigkeit zu berechnenden

1) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 148. Es sind deshalb dort, in der betr. Zahlentabelle IV S. 262 überhaupt nur von  $v = 0,2$  an aufwärts großgedruckte Zahlen angegeben, unter  $v = 0,05$  gar keine.

2) Kulenkampff, Ann. d. Phys. 79. S. 97. 1926.

Primärstrahlung betrachtet werden. Wir sehen von der Frage ab, ob auf dem Wege der hier eingeschalteten Energieumwandlungen nicht noch unbekannte Vorgänge liegen, wobei auch daran zu denken wäre, daß in dichten Gasen die Sekundärstrahlung vielleicht vermehrt ist, indem ein und dasselbe Luftmolekül wiederholte Energiezufuhren erfahren kann, die einzeln kein Elektron abgetrennt hätten.<sup>1)</sup> Man kann dann Hrn. Kulenkampffs Messungen als eine Anzeige dafür betrachten, daß auch bei etwas höheren Primärgeschwindigkeiten als in Hrn. Johnsons Versuchen noch  $s_0 > s$  ist, wenn auch der die beiden Größen nach Gl. (5) verbindende Faktor  $n$  mit wachsender Geschwindigkeit der Einheit sich nähert.

4. Zur Deutung der Ungleichheit  $s_0 > s$  kann nach Gl. (4) angenommen werden, daß  $s$  zu klein oder daß  $\alpha$  zu groß eingesetzt sei.

Man scheint zu letzterer Annahme zu neigen; jedoch über sieht man dabei, daß  $\alpha$ , der Absorptionskoeffizient, eine auf Grund des durch die Erfahrung gut festgelegten Exponentialgesetzes des Intensitätsabfalls Gl. (2) und einer festen Intensitätsdefinition scharf definierte Größe ist, die in verschiedenen Geschwindigkeitsgebieten, besonders auch in dem von Hrn. Johnson benutzten, sehr gut kontrollierten, ganz der Definition entsprechenden Messungen zugänglich war<sup>2)</sup>, und daß dieser Absorptionskoeffizient nach seiner Definition eben die Bedeutung hat, nach welcher er zu Recht in Gl. (3) und in der Näherungsgleichung (4) steht, um mittels derselben die Gesamtzahl der von je einem Primärelektron in Freiheit gesetzten Sekundärelektronen zu geben, also eben die Größe, welche man als  $s_0$  gemessen hat.

Anders ist es mit  $s$ , der differentialen Sekundärstrahlung, wenn man deren Meßweise mit ihrer in Gl. (1), (3) oder (4) erforderlichen Bedeutung vergleicht unter der Annahme, daß Reflexionen der Primärelektronen ohne fast gänzlichen Ge-

1) Es erscheinen weitergehend variierte Messungen erforderlich, um hier sicherer zu entscheiden.

2) Vgl. die Definitionen, Meßweisen und Kontrollen in „Qu. u. K.“ an den leicht auffindbaren Stellen, auch die noch folgenden Ausführungen unter B.

schwindigkeitsverlust an den Gasmolekülen stattfinden. Die differentiale Sekundärstrahlung wurde nämlich (ausgenommen bei den ganz großen Primärgeschwindigkeiten) stets in so engen Räumen bezüglich bei so niederen Gasdrucken gemessen<sup>1)</sup>, daß das Primärelektron nach seiner ersten Reflexion an einem Gasmolekül von der weiteren Sekundärstrahlungswirkung im Gase ausgeschaltet war, indem es dann an Wände kam.<sup>2)</sup> Es ist also die gemessene differentiale Sekundärstrahlung  $s$ , sobald Reflexion (unechte Absorption) ohne fast vollständigen Geschwindigkeitsverlust wesentlich vorkommt, offenbar zu klein, um mit Gl. (1), (3) oder (4) diejenige totale Sekundärstrahlung  $S_0$  zu geben, welche in praktisch unbegrenztem Gasraume, wie bei Hrn. Johnson oder Kulenkampff, gemessen wurde.

5. Man hätte demnach  $s$  in Gl. (1), (3) oder (4) durch eine differentiale Sekundärstrahlung zu ersetzen, die jedes Primärelektron ungehindert von Wänden, voll, auch nach unechter Absorption, sich auswirken läßt. Es sei dies die *volle* differentiale Sekundärstrahlung genannt und mit  $s_0$  bezeichnet. Die Messung von  $s_0$  könnte in genügend weitem Raum zwischen zwei einander parallel und senkrecht zum Primärstrahl gestellten, die zu untersuchende Schicht des Gases begrenzenden dünndrahtigen und weitmaschigen Drahtnetzen von großer Flächenausdehnung erfolgen. Die durch Reflexionen aus der Meßschicht in Nachbarschichten durch die Drahtnetze entweichenden Primärelektronen werden dabei in genügender Näherung durch ebenso hinzukommende aus eben den Nachbarschichten ersetzt.<sup>3)</sup>

Mit dieser vollen differentialen Sekundärstrahlung  $s_0$  und dem gewöhnlichen Absorptionskoefizienten  $\alpha$  gilt dann

$$(6) \quad S_0 = \int_0^{\infty} s_0 e^{-\alpha x} dx$$

oder angenähert  $S_0 = s_0 / \alpha$

1) Man siehe Abb. 5 bei W. Kessel, Diss. Heidelberg 1911 und Ann. d. Phys. 37. S. 414. 1912.

2) Dies gilt auch für die, außer den Messungen von Kessel, hier in Betracht kommenden Messungen von Glasson, Phil. Mag. 22. S. 647. 1911.

3) Es soll später über solche Messungen berichtet werden.

6. Die bisher gemessene differentiale Sekundärstrahlung  $s$ , welche (zum Unterschied von der vollen  $s_0$ ) *direkte* differentiale Sekundärstrahlung genannt sei, entbehrt aber durchaus nicht ihrer besonderen Bedeutung, da sie, ihrer Meßweise nach, eine wohldefinierte Größe ist. Sie bedeutet nämlich diejenige Sekundärmenge der Schichtdicke 1, welche von dem Primärelektron in noch unabsorbiertem Zustande, d. h. solange es seinem Bewegungszustande nach noch dem Strahle angehört, befreit wird.<sup>1)</sup> Es ist hierzu wieder an die wohldefinierte Bedeutung von Absorption zu erinnern, worauf wir w. u. noch eingehen (*B*).

Ersichtlich ist, nach dem Gesagten, daß der Quotient  $s_0/s = S_0/S = n$  ungefähr die Anzahl der Reflexionen angeben könnte, die das primäre Elektron an Mediumsmolekülen erleidet, bis seine Sekundärstrahlungswirkung aufhört. Nur ungefähr, oder vielleicht auch schlecht zutreffend, kann dieses u. a.<sup>2)</sup> aus zwei Gründen sein. Erstens wäre vorausgesetzt, daß die Absorption im Medium ausschließlich unecht, nicht auch teilweise echt ist, und zweitens finden bei der Sekundärstrahlungswirkung fortgesetzte Geschwindigkeitsverluste statt, so daß diese von der Geschwindigkeit abhängige Wirkung längs der Bahn des Elektrons nicht als konstant angesehen werden kann. Soweit die bisherige, noch mangelhafte Kenntnis von  $S_0$  geht, ist  $n$  für kleine Primärgeschwindigkeiten von der Größenordnung  $10^3$ ), für große Primärgeschwindigkeiten aber kleiner werdend. Da die Anzahl der Reflexionen bis zum Absinken der Geschwindigkeit unter Trägerbildungsspannung bei

1) Die Bedeutung von  $s$  zur Aufklärung der Energieverhältnisse der Elektroneubewegung ist in „Qu. ü. K.“ (S. 171—178 u. 181—184) in ... spielen mit Zahlentabellen (Tabb. 13 u. 15 dort) dargelegt. Auch que nach Gl. (8) oder (4) berechenbare, direkte totale Sekundärstrahlung zu nennende Größe behält ihre besondere Bedeutung und Anwendbarkeit zu Schlüssen auf die Energieverhältnisse (vgl. „Qu. ü. K.“, S. 176 bis 178 u. Tab. 14).

2) Genauer gerechnet, wäre die Anzahl der Reflexionen durch  $n/2 + 1$  gegeben, wie wohl leicht einzusehen.

3) In der Bunsenflamme waren mehr als fünf aufeinanderfolgende Reflexionen der freien Elektronen nachweisbar („Qu. ü. K.“ Neuherausgabe S. XIV, XV.), was mit obigem stimmen würde, sofern Vergleich mit kaltem Gase zulässig ist.

groß  
ist a  
bei ö  
ist, v  
beso  
eins

digk  
Hr.  
auch  
(7)

Übe  
Sek  
daß  
Lich  
lich  
stim  
Ang  
such  
näm  
Gl.  
gelt  
gan  
aufz  
sam  
kun  
Ele  
keit  
gesa  
so  
stra

Art,  
sich  
die  
Ges  
dig

großen Geschwindigkeiten größer, nicht kleiner, zu erwarten ist als bei kleinen, scheint dies anzudeuten, daß die Absorption bei den größeren Geschwindigkeiten mehr echt, weniger unecht ist, was auch mit sonstiger Kenntnis, wonach Elektronenreflexion besondere Eigenschaft der kleineren Geschwindigkeiten ist, übereinstimmt.

7. Für den Zusammenhang von  $S_0$  mit der Primärgeschwindigkeit, welche in Volt gemessen mit  $P$  bezeichnet sei, gibt Hr. Johnson (a. a. O.) die Gleichung (für  $N_2$  und sehr nahezu auch  $O_2$ )

$$(7) \quad S_0 = 0,0276 (P - 12)$$

Dies würde bedeuten, daß für je 1 Volt  $0,0276 = 36$  Volt Überschuß von  $P$  über Trägerbildungsspannung (12 Volt) ein Sekundärelektron gebildet wird<sup>1)</sup>, wobei aber zu beachten ist, daß Hrn. Johnsons Messungen nur bis  $P = 200$  Volt ( $v = 0,028$  Lichtg.) gehen und dort, wie im Original angegeben, eine mögliche Unsicherheit von 25 Proz. aufweisen. Auffallend gut stimmt mit diesen 36 Volt Hrn. Kulenkampffs entsprechende Angabe aus seinen ganz andersartigen, oben erläuterten Versuchen bei  $P = 6000$  bis  $22\,000$  Volt ( $v = 0,15$  bis  $0,28$  Lichtg.), nämlich  $(35 \pm 5)$  Volt. Dennoch wäre es erstaunlich, wenn Gl. (7) bis zu beliebig hohen Primärgeschwindigkeiten weiter gelten sollte. Denn die 35 oder 36 Volt sind nicht etwa als ganz für die Befreiung eines Sekundärelektrons verbraucht aufzufassen, sondern sie bedeuten nur, daß bei je 35 Volt gesamten Energieverlust des Primärelektrons im Mittel 1 Sekundärelektron erscheint. Der Energieverbrauch für dieses Elektron beträgt viel weniger als 35 Volt (die Geschwindigkeit des Sekundärelektrons ist bei nicht hohen Primärgeschwindigkeiten samt der Abtrennungsarbeit nicht entfernt so groß); der Rest geht auf andere Energieleistungen (Lichtstrahlung, Hochfrequenzstrahlung, Wärmeerzeugung), und es

1) Schon bei den ersten, jemals ausgeführten Messungen dieser Art, als zuerst die Grenzgeschwindigkeit (11 Volt) festgestellt wurde, fand sich dieses Ergebnis (Lenard, Ann. d. Phys. 8. S. 193. 1902): „Daß die von jedem einzelnen Quant erzeugte Trägerzahl proportional sei dem Geschwindigkeitsüberschuß (in Volt) des Quants über die Grenzgeschwindigkeit“; nur wurde damals nicht absolut gemessen.

ist nicht genügend bekannt, in welchem Verhältnis die verschiedenen Energieleistungen je nach der Primärgeschwindigkeit in den Gesamtverbrauch sich teilen. Es wäre erstaunlich, wenn das Teilungsverhältnis bis zu beliebig hohen Primärgeschwindigkeiten konstant dasselbe bleiben sollte, wie es Gl. (7) entspräche. Es ist hier weitere Erfahrung abzuwarten.

### B. Absorption

Zu den Fragen des Absorptionsvorganges, in welchen mehr Ungewißheit verbreitet zu sein scheint, als der vorhandenen Tatsachenkenntnis entspricht, sei das Folgende bemerkt.

8. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  für Kathodenstrahlen war seit der ersten quantitativen Untersuchung des Intensitätsabfalles von Kathodenstrahlen in Materie<sup>1)</sup> nach Gl. (2) (vgl. oben) definiert, da exponentieller Abfall gefunden wurde. Dementsprechend wurde er nach dieser Gleichung durch relative Intensitätsmessungen ( $J/J_0$ ) und Schichtdickenmessungen ( $x$ ) auch ermittelbar. Diese Definition und Meßweise hat sich auch weiter durchführbar und brauchbar gezeigt.<sup>2)</sup> Sie entspricht gleicher relativer Insistätsverminderung in gleichen Schichtdicken; — ein einfaches Verhalten, auf das man, auch wenn es nur in erster Annäherung zutreffen sollte, jedenfalls vor allem sich beziehen wird, um etwa hinzukommende Verwickelungen (wie sie Geschwindigkeitsverlust, Diffusion, auch Divergenz der Strahlrichtungen und dgl. mit sich bringen) noch außerdem zu berücksichtigen.

1) Lenard, Ann. d. Phys. u. Chem. 56. S. 255. 1895.

2) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 73 bis 132, wo auch die Unterscheidung zwischen *wahrem* und *praktischem* Absorptionskoeffizienten eingeführt ist, die defitionsgemäß Meßweisen erörtert sind und die schon reichlich vorhandenen Ergebnisse in Kurven und Tabellen dargestellt sind. Zur Kontrolle des Exponentialgesetzes vgl. aus neuerer Zeit bei den kleinen Geschwindigkeiten H.F. Mayer, Ann. d. Phys. 64. S. 451. 1921, bei den größeren Geschwindigkeiten A. Becker; Ann. d. Phys. 78. S. 209. 1925 (mit eingehender Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverluste); es bilden aber auch die vielfachen guten Übereinstimmungen von nach ganz verschiedenen Methoden gemessenen Absorptionsvermögen ebenso viele Bestätigungen des Exponentialgesetzes.

Der Intensitätsdefinition<sup>1)</sup> nach bedeutet die so definierte und gemessene Absorption die Ausschaltung von Elektronen aus dem Strahl, während er Materie durchsetzt. Wie die Ausschaltung erfolgte, ist dabei gleichgültig.

9. Man hat zwei verschiedene Ausschaltungsweisen bisher erfassen können, nämlich Festlegung eines Elektrons des Strahls an einem Atom des Mediums, was *echte Absorption* genannt wurde, und Reflexion an einem Atom, was *unechte Absorption* genannt wurde.<sup>2)</sup>

Beide Vorgänge sind gut festgestellt; die echte Absorption durch Nachweis ihres Ergebnisses, der negativ geladenen Atome oder Moleküle<sup>3)</sup>; die unechte Absorption durch den Nachweis von echter Elektronenreflexion<sup>4)</sup>, die allseitig zerstreuend wirkt und also den Strahl, d. h. die bevorzugte Bewegungsrichtung der Elektronen ebenso vernichtet wie die echte Absorption.

10. Von anderen Vorgängen kämen in Betracht die Diffusion und die Geschwindigkeitsverluste; doch haben diese beiden im allgemeinen nicht die Wirkung der Ausschaltung von Elektronen aus dem Strahle, nämlich nicht der Vernichtung einer durchschnittlichen Geschwindigkeitskomponente in Strahlrichtung.

Die Diffusion ist allmählich sich steigernde Bahnablenkung bei den aufeinanderfolgenden Atomdurchquerungen der Elektronen. Sie verbreitert ein Strahlenbündel, was durch besondere Beobachtungen eingehend verfolgt ist<sup>5)</sup>, vermindert aber nicht die Zahl der zum Bündel gehörenden Elektronen. Man kann ihre, durch die Verbreiterung verursachte, intensitätsvermindernde Wirkung bei Absorptionsmessungen in ge-

1) Vgl. diese in „Qu. ü. K.“ S. 29, 45, 109.

2) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 74.

3) Jeder von Kathodenstrahlen getroffenen Nichtleiter erweist sich nachher als (mehr oder weniger dauernd) negativ geladen; man hat aber wohl auch schon jede Molekülsorte mit einem aufgenommenen und (länger oder kürzer) festgehaltenen Elektron angetroffen, so neuerdings auch H<sub>2</sub> und He (R. Döpel, Ann. d. Phys. 76 S. 1. 1925), die also auch echt absorbieren können.

4) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 198 – 201.

5) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 193 u. ff.

eigneter Weise ausschalten<sup>1)</sup> und kann sie im allgemeinen überhaupt als eine nicht zur Absorption gehörende Erscheinung von dieser abtrennen und gesondert, in Gestalt einer besonderen Konstanten<sup>2)</sup> zur Messung bringen.

Die Geschwindigkeitsverminderung begleitet ebenfalls die Atomdurchquerungen; sie vermindert im allgemeinen aber ebenfalls nicht die Zahl der zum Strahle gehörenden Elektronen; denn sie erfolgt ganz überwiegend allmählich, in kleinen Stufen, so daß (allerkleinste Geschwindigkeiten ausgenommen) ein maximal vertretener Geschwindigkeitsabfall  $dv/dx$  längs des Strahles angegeben werden kann, der zahlenmäßig für viele Fälle wohl bekannt und für nicht sehr langsame Strahlen nicht groß ist.<sup>3)</sup>

11. Nur insofern es unzweifelhaft ist, daß die Möglichkeiten der Diffusion auch einen stetigen Übergang zur Reflexion (unechten Absorption) umfassen und daß die Möglichkeiten des Geschwindigkeitsverlustes auch die eines stetigen Übergangs zum Wert  $dv/dx = -\infty$ , d. i. zu plötzlichem Stillstand (echter Absorption) umfassen könnten, ist es auch unzweifelhaft, daß Diffusion und Geschwindigkeitsverlust in solchen Übergängsfällen mit unechter, beziehlich echter Absorption identisch werden könnten. Solche Übergänge sind vielleicht am ehesten im Geschwindigkeitsgebiete  $v = 0,1$  bis  $0,25$  Lichtg. zu erwarten (in welchem Absorptionsmessungen noch fehlen).<sup>4)</sup> Beobachtet sind sie noch nicht.

Bei den größeren Geschwindigkeiten sind Diffusion und Geschwindigkeitsverlust zu gering (und besonders der letztere zu nahe einheitlich), um nicht leicht als durchschnittlich ganz verschieden von Absorption wirkend erkannt zu werden. Bei den kleinsten Geschwindigkeiten ist die Absorption meist so stark, daß nur sehr verdünnte Medien (Gase) gemessen werden können, in welchen jedes Strahlenelektron nur mit wenigen

1) Schutzringprinzip; vgl. „Qu. ü. K. S. 109. 110.“

2) Als die Konstante der Diffusion erscheint in erster Annäherung der Umwegfaktor  $B$ . Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 45. 215.

3) Vgl. dazu die vorhergehende Mitteilung.

4) Die Ursache hiervon liegt in experimentellen Schwierigkeiten, welche der Herstellung reiner Versuchsbedingungen entgegenstehen, die aber überwindbar sein werden.

Molekülen zusammentrifft; die Häufung von Diffusion und Geschwindigkeitsverlusten kann dann durch genügende Verdünnung des Mediums genügend ausgeschaltet werden. In beiden Geschwindigkeitsgebieten, von welchen das der schnellen Strahlen bis  $v = 1$  geht, also im größten Teil des Gesamtgeschwindigkeitsbereiches, waren dementsprechend auch wohldefinierte Absorptionsmessungen mit Nachprüfung des Exponentialgesetzes gut durchführbar, wie bereits angegeben.

Sollte in dem genannten Zwischengebiete,  $v = 0,1$  bis  $0,25$ , in der Tat ein stetiger Übergang von Reflexion zu Diffusion stattfinden, so daß ein beliebig auf ein Mediummolekül treffendes Strahlelektron (sofern es nicht echt absorbiert wird) nicht mehr *entweder* seine Geschwindigkeitsrichtung (durchschnittlich) vollständig ändert (wenn es auf den unecht absorbierenden Querschnitteil trifft), *oder* sie (durchschnittlich) wenig ändert (wenn es auf den durchlässigen Querschnitteil trifft), sondern daß mittlere Änderungen der Geschwindigkeitsrichtung überwiegend vorkommen, dann wären unechte Absorption und Diffusion auch nicht zu trennen; sie würden ineinander übergegangen sein. Die Methoden der Absorptionsmessung<sup>1)</sup>, welche die Mitwirkung der Diffusion ausschalten<sup>2)</sup>, würden dann nur echte Absorption messen können, und sie müßten versagen, wenn echte Absorption fehlt. Es würde sich das durch Nichtzutreffen exponentiellen Intensitätsabfalles (auch bei der stets notwendigen Berücksichtigung von Geschwindigkeitsverlust und etwaigen anderen Nebenwirkungen) zeigen müssen, wodurch der auf diesem Abfall begründete Begriff der Absorption von selber ausgeschaltet wäre.

Ein derartiger Fall ist nach der „Theorie der Rückdiffusion mit Absorption“<sup>3)</sup>, welche dann in erster Annäherung immer noch Anwendung finden könnte (vgl. 12), berechnet worden unter der entsprechenden Annahme, daß Reflexion *nicht* als Absorption zu rechnen sei und daß echte Absorption nicht vorhanden sei (somit Absorption überhaupt fehle,  $\alpha = 0$ ), sowie daß außerdem die Reflexionen samt der Diffusion ohne Geschwindigkeitsverlust stattfinden. Es ergibt sich dann statt

1) Vgl. „Qu. u. K.“ S. 75 u. ff.

2) Schutzringprinzip, vgl. „Qu. u. K.“ S. 109, 110.

3) Vgl. „Qu. u. K.“ S. 209 u. ff.

des starken exponentiellen Abfalls der Intensität ein langsamer hyperbolischer Abfall.<sup>1)</sup>

Es ist klar, daß Übergänge zu diesem Fall auftreten könnten in Gestalt nur roher oder streckenweiser Gültigkeit des Exponentialgesetzes. Es würde aber in Zweifelsfällen doch immer noch die Berechnung des Intensitätsabfalls mittels eines aus Messungen in den Nachbargeschwindigkeitsgebieten interpolierten Absorptionsvermögens ein für Zwecke erster Abschätzung wohl brauchbarer Notbehelf bleiben<sup>2)</sup> und sogar das Bestmögliche sein, solange nicht weitere Erfahrung vorliegt. Ganz zweckwidrig wäre jedenfalls das Abgehen vom wohldefinierten Absorptionsbegriff in denjenigen weiten und gut verteilten Geschwindigkeitsgebieten, in welchen er durch gute quantitative Untersuchungen, wie erwähnt, wohlbewährt ist (0 bis 0,1 Lichtg., 0,3 bis 0,5 Lichtg., und um 0,9 Lichtg.). Dementsprechend liegt auch kein Grund vor, den Vorgang der Absorption mit dem der Diffusion oder des Geschwindigkeitsverlustes ganz allgemein identifizieren oder vermischen zu wollen, wie es öfter wieder vorgeschlagen wird, nachdem die Möglichkeit einer für gute erste Annäherung genügenden getrennten Behandlung dieser Vorgänge in den drei genannten Geschwindigkeitsgebieten nachgewiesen ist.

12. Wo die einfache Exponentialfunktion (mit Berücksichtigung der schon erwähnten Nebenumstände) zur Berechnung des Intensitätsabfalls nicht genügen sollte, hat man als weitere Annäherung die Gleichungen der oben bereits genannten, Diffusion und Absorption gemeinsam berücksichtigenden Theorie<sup>4)</sup> zur Verfügung, die übrigens an Grenzflächen zweier Medien auch in erster Annäherung schon zu berücksichtigen sind, wie in „Qu. ü. K.“ auseinandergesetzt.<sup>5)</sup> Im

1) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 219.

2) Hiervon ist bei manchen Überlegungen in „Qu. ü. K.“ noch nicht untersuchte Geschwindigkeitsgebiete betreffend, mittels der graphischen Darstellung Taf. III dort Gebrauch gemacht worden. Man vgl. dazu aber auch die Bemerkung S. 41 dort (unter 4, 2. Absatz).

3) Die drei Strahlgebiete sind gut ersichtlich in „Qu. ü. K.“, Taf. III.

4) „Q. ü. K.“ S. 209 u. ff.

5) „Qu. ü. K.“ S. 115 u. ff., 219 u. ff. Man vgl. auch die Erläuterungen bei P. Lenard und Aug. Becker, Teil „Kathodenstrahlen“ im Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien und Harms.

Innern einer genügend dicken Mediumsschicht findet auch nach dieser Theorie zwar nicht genau, aber nahezu, exponentieller Intensitätsabfall statt.<sup>1)</sup> Wesentlich ist bei dieser Theorie die Annahme konstanter Stärke der Diffusion (konstanten Umwegfaktors  $B^2$ ); diese Konstanz hat sich in bisher untersuchten Fällen genügend erfüllt gezeigt.<sup>3)</sup> Sollte sie irgendwo nicht gelten, so würde dies allerdings das Nichtgenügen auch dieser Theorie zweiter Anaäherung bedeuten; für die Absorption würde es aber dennoch nur anzeigen, daß das (im vorliegenden bisher stets ins Auge gefaßte) *praktische* Absorptionsvermögen  $\alpha = \alpha_0 B$  nicht mehr streng brauchbare Mediumskonstante ist, während noch immer kein Aulaß wäre, dem *wahren* Absorptionsvermögen  $\alpha_0 = \alpha/B$  eine andere Bedeutung zuzuschreiben als die der (bei konstanter Geschwindigkeit) konstanten (echt und unecht) absorbierenden Querschnittssumme der Volumeinheit des Mediums.<sup>4)</sup>

13. Was die Mitwirkung des Geschwindigkeitsverlustes bei der Absorption anlangt, so ist zweierlei zu unterscheiden, was etwa direkte bzw. indirekte Mitwirkung genannt werden könnte.

Die direkte Mitwirkung bestünde im Vorkommen extrem starker Geschwindigkeitsverluste, die das betroffene Elektron bald aus dem Strahl ausschalten können, insofern sehr verlangsamte Elektronen im allgemeinen sehr verstärkter Absorption unterliegen. Es wäre das der schon oben (11) als möglich betrachtete Übergang von Geschwindigkeitsverlust zu Absorption. Er könnte bei kleinen Geschwindigkeiten, wo die Verluste wenig einheitlich sind und wo überhaupt keine große Stufe bis zur Geschwindigkeit Null ist, wohl eine Rolle spielen. In jedem Falle wäre aber auch diese Art von Absorptionswirkung im richtig gemessenen Absorptionsvermögen schon einbegrißen.

Wichtig ist es, festzuhalten, daß bei allen größeren Geschwindigkeiten (etwa von 0,25 Lichtg. aufwärts liegen genügende Untersuchungen vor) die Absorption dem Geschwindig-

1) Vgl. die Gl. (63) in „Qu. ü. K.“ S. 222. (Es muß dort in der dritten Gleichung, im Zähler,  $1 + p \dots$  statt  $1 - p \dots$  heißen).

2) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 211, 212 und 215.

3) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 215, 216.

4) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 78, 104 f.

keitsverlust stets stark zuvorkommt, d. h. daß die Intensität, schon bei viel geringeren Mediumsdicken zu sehr kleinen Bruchteilen des Anfangswertes herabsinkt, als die Geschwindigkeit.<sup>1)</sup>

Die indirekte Mitwirkung der Geschwindigkeitsverluste besteht darin, daß das Absorptionsvermögen nicht als konstante, sondern als ein längs des Strahlweges langsam veränderlicher Parameter zu betrachten ist, nach Maßgabe seiner Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Dies ist für einigermaßen dicke Mediumsschichten immer wesentlich. Daß man dabei wegen der nahen Einheitlichkeit der Geschwindigkeitsverluste im allgemeinen und in erster Annäherung nach mittleren (maximal vertretenen) Geschwindigkeitsverlusten rechnen kann, ist wohl selbstverständlich.<sup>2)</sup> Im Gebiete von  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  Lichtgeschwindigkeit ist sogar sehr gutes Zutreffen solcher Rechnung besonders nachgewiesen.<sup>3)</sup> Bei sehr kleinen Geschwindigkeiten sind die Verluste weniger einheitlich<sup>4)</sup>; es könnten infolgedessen hier wesentliche Abweichungen von der Annäherungsrechnung auftreten, die aber, wie wohl ersichtlich, immer noch nicht bedeuten würden, daß Absorption etwa in der Hauptsache eine Erscheinung des Geschwindigkeitsverlustes sei, sondern wieder nur, daß Absorption von Geschwindigkeitsverlust insofern beeinflußt wird, als das Absorptionsvermögen Funktion der Geschwindigkeit ist.

#### *Zusatz bei der Korrektur (9. Mai 1926)*

Nach Abschluß des Vorliegenden habe ich eine neue, vom März 1926 datierte Arbeit von Hrn. Kulenkampff, die wohl ebenfalls bald in diesen Annalen erscheinen wird, in Abschrift sehen können. Dies ermöglicht einige Bemerkungen, die vielleicht zur Vermeidung von Verwirrung nützlich sein können.— Hr. Kulenkampff integriert die totale Sekundärstrahlung

1) Vgl. hierüber „Qu. ü. K.“ S. 63 mit Note 155.

2) Vgl. „Qu. ü. K.“, Abschnitt Intensitätsabfall (S. 109—132) mit Beispielen.

3) Vgl. die besondere Untersuchung von A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 209. 1925.

4) Vgl. die vorige Mitteilung, Ann. d. Phys. 80. S. 1. 1926.

längs des *Elektronenweges*, während im vorliegenden die Integration längs der *Strahlrichtung* ausgeführt ist (den Unterschied betreffend vgl. die Definitionen in „Qu. ü. K.“, S. 44). Es ist kein Zweifel, daß auch der erste Integrationsweg berechtigt ist und daß seine zunächst probeweise Benutzung auch förderlich sein muß, umso mehr, als zu dem von mir zuerst versuchten anderen Integrationsweg die jetzt als erforderlich erkannten experimentellen Daten über die *volle* differentiale Sekundärstrahlung noch fehlen. Der Elektronenweg kommt an Stelle der Strahl(-Bündel)richtung gerade bei Berechnung der totalen Sekundärstrahlung sogar von selber in den Vordergrund wenn die Absorption ganz oder vorwiegend unecht ist, wie das jetzt für Luft und einige andere Gase bei nicht zu großen Geschwindigkeiten wohl feststeht. Es ist längs des Elektronenweges selbstverständlich keine Absorption zu rechnen (welche nach Definition stets auf Strahlänge, d. i. Mediumsdicke gemessen in Strahlrichtung, sich bezieht), wenn die Integrationsgrenze eine mittlere Elektronenweglänge ist, welche letztere Hr. Kulenkampff Reichweite nennt und in der Hauptsache aus Hrn. Wilsons Nebelpureraufnahmen entnimmt, die unmittelbar auf Luft sich beziehen. Unter dem Integral steht dann die *direkte* differentiale Sekundärstrahlung, die für Luft bereits gemessen ist. Es stehen also für diesen Integrationsweg alle Daten bereits gut zur Verfügung und zwar in der Hauptsache unmittelbar für Luft gemessen. — Es sind indessen die vorkommenden verschiedenen Begriffe streng auseinander zu halten, wenn scheinbare Widersprüche vermieden werden sollen. Daß Grenzdicke („Qu. ü. K.“, S. 63ff.) stets größer ist, als die von Hrn. Kulenkampff benutzte Reichweite, dies liegt nicht an Messungsungenauigkeiten, sondern es muß so sein, weil Grenzdicke, ihrer Definition entsprechend, ein *längster* möglicher Elektronenweg ist (der gleichzeitig sehr nahe geradlinig sein muß, um die größte eben noch durchstrahlbare Materialdicke zu geben), während die Nebelpuren einen *mittleren* Elektronenweg ergeben. — Daß Hrn. Kulenkampffs Integration größere Primärenergieverluste für je ein sekundäres Elektron ergibt (etwa 27 Volt) als (bei mittleren Geschwindigkeiten) meine Berechnung („Qu. ü. K.“, Tab. 13, Spalte 6), dies zeigt an, daß bei den echten Reflexionen in

Luft besonders hohe Geschwindigkeitsverluste vorkommen (wenn auch nicht so sehr hohe als von mir in „Qu. ü. K.“ angenommen), die in den von mir benutzten Daten nicht mitenthalten waren (da dieselben auf Durchgang in ursprünglicher Richtung sich beziehen, vgl. die Definition „Qu. ü. K.“, S. 49), die aber für die totale Sekundärstrahlung, bei welcher die Elektronen-ausbreitung in jeder beliebigen Richtung mit in Betracht kommt, doch wesentlich sind. — Daß die Absorption, als eine besondere Erscheinung der Kathodenstrahl-ausbreitung, in ihrer wohldefinierten Bedeutung von der neuen Erkenntnis unberührt bleibt, und daß auch die Auffassung des Absorptionsvorganges keine so große Veränderung erleidet, als es nach Hrn. Kulenkampffs Darlegungen vielleicht scheinen könnte, dies dürfte im vorliegenden genügend gezeigt sein. Möge die Veränderung — das Vorkommen von längerem, zerstreutem Weiterlaufen der uecht absorbierten (echt reflektierten) Elektronen im Medium — auch groß scheinen, so darf man doch nicht vergessen, daß gut festgestellte quantitative Gesetzmäßigkeiten (wie das exponentielle Absorptionsgesetz nach angenehmerer Massenproportionalität) immer ihren Wert behalten, während in der Auffassung der zugrundeliegenden, den Sinnen verborgenen Vorgänge die Naturforschung immer nur tastend vorangehen kann.

Heidelberg, 4. April 1926.

(Eingegangen 10. April 1926)

*3. Zur Schleiermacherschen Methode  
der Messung des Wärmeleitvermögens von Gasen;  
von H. Busch*

1. Durch die Arbeiten von Weber<sup>1)</sup> ist die bekannte Schleiermachersche Methode der Messung des Wärmeleitvermögens von Gasen zu einer solchen Vollkommenheit und Genauigkeit gebracht worden, daß man sie mit Recht als Präzisionsmethode bezeichnen kann. Kürzlich hat Schneider<sup>2)</sup> nach dieser Methode einige Messungen des Wärmeleitvermögens von Luft und Wasserstoff ausgeführt und zum Teil erhebliche Abweichungen gegenüber den von Weber angegebenen Werten gefunden. Auf der Suche nach den Ursachen dieser Abweichungen habe ich die Webersche Berechnung der Korrektion für die Sondenableitung einer Nachprüfung unterzogen und sie auf einem andern Wege neu berechnet. Wenn nun auch dabei, wie gleich vorweg bemerkt werden soll, sich die Korrektion von der gleichen Größenordnung wie bei Weber ergeben hat, so erscheint es mir doch angebracht, diese Rechnung mitzuteilen, weil sie von den ziemlich unsicheren Annahmen, von denen Weber bei seiner Berechnung ausgeht, unabhängig ist und so die ganze Meßmethode auf eine sicherere Grundlage stellt.

2. Das Problem ist folgendes: Die Schleiermachersche Methode besteht bekanntlich darin, daß in der Achse eines mit dem zu untersuchenden Gase gefüllten Zylinders ein Draht ausgespannt wird, der durch einen elektrischen Strom erwärmt wird. Gemessen wird dieser Strom  $i$  und der Widerstand  $R$  des Drahtes; dadurch erhält man einerseits aus dem bekannten Temperaturkoeffizienten des Widerstandes die Temperatur des Drahtes, andererseits die von ihm durch das Gas hindurch abgeleitete Wärmemenge  $i^2 R$  und hat damit zusammen mit den Dimensionen des Apparates alle zur Bestimmung des gesuchten Wärmeleitvermögens notwendigen Daten.

1) S. Weber, Ann. d. Phys. 54. S. 327 und 437. 1919.

2) E. Schneider, Ann. d. Phys. 79. S. 177. 1926.

Voraussetzung ist dabei, daß der Draht auf seiner ganzen Länge gleiche Temperatur besitzt; man schaltet deshalb nach Schleiermacher die kälteren Enden des Drahtes dadurch aus, daß man in geeignetem Abstande von den Enden dünne Drähte, Sonden, anläßt, die zur Spannungsmessung dienen, so daß bei der Widerstandsmessung nur der mittlere, praktisch auf konstanter Temperatur befindliche Teil des Drahtes herausgegriffen wird. Diese Sonden bringen aber eine neue Störung hinein, weil sie dem Drahte an der Lötstelle Wärme entziehen, und es handelt sich nun darum, den Einfluß dieser Störung auf das Meßergebnis zu berechnen.

Die Sonden haben zweierlei Wirkungen: durch sie wird einerseits die Temperatur in der Umgebung der Lötstelle erniedrigt, andererseits die dem Drahte zugeführte Wärmemenge  $i^2 R$  um zweimal die Hälfte der durch eine Sonde abgeleitete Wärme zu groß gemessen. Die erstere Wirkung hat, solange durch die Temperaturniedrigung die Richtung der Wärmestromlinien nicht wesentlich geändert wird, auf die Messung keinen Einfluß, weil die Wärmeabgabe des Drahtes dem gleichen algebraischen Mittelwert der Temperatur proportional ist, den die Widerstandsmessung liefert. Zur Ermittlung des durch die Sonden hervorgerufenen Fehlers ist es daher nur nötig, die von einer Sonde abgeleitete Wärme zu berechnen. Diese ist gleich

$$(1) \quad Q_s = q \lambda \left( -\frac{d T}{d r} \right)_{r=R}$$

wenn  $q$  den Querschnitt,  $\lambda$  das Wärmeleitvermögen,  $T$  die Temperatur des Sondendrahtes als Funktion der Entfernung  $r$  von der Achse des Hauptdrahtes,  $R$  den Radius des Hauptdrahtes bedeutet. Das Problem ist somit das, die Temperaturverteilung  $T(r)$  des Sondendrahtes zu ermitteln, d. h. eines Drahtes, der zwischen zwei koaxialen Zylindern von sehr verschiedenem Radius ausgespannt ist in einem Medium, in dem die bekannte logarithmische Temperaturverteilung herrscht:

$$(2) \quad T_g = T_1 - \frac{T_1 - T_0}{\ln \frac{R_a}{R}} \ln \frac{r}{R}$$

( $T_1$  = Temperatur des Hauptdrahtes,  
 $T_0$  = Temperatur des äußeren Zylinders,  
 $R_a$  = Radius des äußeren Zylinders.)

Dabei sollen die Drahtenden ( $r = R$  bzw.  $r = R_a$ ) die dort herrschende Temperatur des Mediums ( $T_1$  bzw.  $T_0$ ) besitzen.

3. Mathematisch streng ist dieses komplizierte Problem nicht zu lösen. Weber<sup>1)</sup> hat deshalb eine Näherungslösung zu geben versucht, indem er den Sondendraht so behandelt, als ob er in einem zu ihm konzentrischen Zylinder von der Temperatur  $T_0$  ausgespannt wäre. Damit erhält er, falls der Sondendraht im Verhältnis zu seinem Radius genügend lang ist — eine Bedingung, die bei den praktisch vorkommenden Sondendimensionen stets erfüllt ist — für die Sondenableitung den Wert

$$(3) \quad Q_s = (T_1 - T_0) \pi \varrho^{3/2} \sqrt{2\lambda s}$$

worin  $\varrho$  den Radius des Sondendrahtes und  $s$  sein äußeres Wärmeleitvermögen bedeutet. Dieses  $s$  wählt Weber so, daß man an der Stelle, auf die es hauptsächlich ankommt, nämlich in der Nähe des Hauptdrahtes, einen plausiblen Wert für die von der Oberfläche des Sondendrahtes abgeleitete Wärme erhält; deshalb setzt er  $s$  gleich dem äußeren Wärmeleitvermögen des *Hauptdrahtes*.

Dann ist die von der zwischen den Sonden liegenden Strecke  $L$  des Hauptdrahtes durch das Gas abgeföhrte Wärmemenge

$$(4) \quad Q = 2\pi R L s (T_1 - T_0)$$

also das Verhältnis der beiden Wärmemengen, d. h. der relative Betrag der anzubringenden Korrektion:

$$(5) \quad \zeta = \frac{Q_s}{Q} = \frac{\varrho^{3/2}}{R L} \sqrt{\frac{\lambda}{2s}}$$

oder mit

$$(6) \quad s = \frac{K}{R \ln \frac{R_a}{R}}$$

( $K$  ist das Wärmeleitvermögen des Gases):

$$\zeta = \frac{\lambda^{3/2}}{L \sqrt{R}} \sqrt{\frac{\lambda}{K} \cdot \frac{1}{2} \ln \frac{R_a}{R}}$$

Nach dem Vorhergehenden kann diese Formel nur eine grobe Annäherung darstellen; wie weit sie der Wirklichkeit

1) S. Weber, a. a. O. S. 381.

nahekommt, läßt sich nicht einmal abschätzen, weil die wirklichen Verhältnisse von den von Weber zugrunde gelegten zu sehr abweichen, einmal wegen der zwar in gewissem Grade plausiblen, aber nicht quantitativ zu begründenden Wahl des Wertes für  $s$ , vor allem aber deshalb, weil der Sondendraht sich nicht in einer Umgebung von konstanter Temperatur  $T_0$ , sondern in dem Gase befindet, dessen Temperatur längs der Sondendrahtachse erheblich variiert.

4. Wir werden der Wirklichkeit wesentlich näher kommen, wenn wir die Wärmeableitung von der Oberfläche des Sondendrahtes nicht proportional seiner Temperaturdifferenz gegen die Gefäßwand  $T - T_0$ , sondern proportional der Differenz seiner Temperatur gegenüber der Temperatur  $T_g$  setzen, die das Gas an der betr. Stelle bei Abwesenheit des Sondendrahtes haben würde, und die es in einer — bei dem geringen Durchmesser des Sondendrahtes ziemlich kleinen — Entfernung von ihm auch annähernd besitzt. Wir setzen also die Wärmeabgabe pro Längeneinheit des Sondendrahtes gleich  $\sigma(T - T_g)$ . Dann gilt die Differentialgleichung:

$$\lambda \rho^2 \pi \frac{d^2 T}{dr^2} - \sigma(T - T_g) = 0$$

oder, wenn wir als neue Variable  $T - T_g = z$  einführen:

$$(8) \quad \frac{d^2 z}{dr^2} - \frac{\sigma}{\lambda \rho^2 \pi} z = - \frac{d^2 T_g}{dr^2}$$

Nach Gleichung (2) ist

$$\frac{d^2 T_g}{dr^2} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{T_i - T_o}{\ln \frac{R_a}{R}} = \frac{C}{r^2}$$

ferner setzen wir

$$(9) \quad \frac{\sigma}{\lambda \rho^2 \pi} = \alpha^2$$

Damit erhält Gleichung (8) die Form:

$$\frac{d^2 z}{dr^2} - \alpha^2 z = - \frac{C}{r^2}$$

und schließlich mit  $\alpha r = x$ :

$$(10) \quad \frac{d^2 z}{dx^2} - z = - \frac{C}{x^2} = f(x)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet:

$$\begin{aligned} z &= \int_{-\infty}^x f(\xi) \sin(x - \xi) d\xi + A' e^x + B' e^{-x} \\ &= Z + A' e^x + B' e^{-x} \end{aligned}$$

( $A'$  und  $B'$  sind Integrationskonstanten.)

Für die partikuläre Lösung  $Z$  findet man durch Einsetzen von  $f$ :

$$\begin{aligned} Z &= -C \int_{-\infty}^x \frac{d\xi}{\xi^2} \sin(x - \xi) = C \int_{-\infty}^x \frac{d\xi}{\xi} \operatorname{Cof}(x - \xi) \\ &= \frac{C}{2} \left[ e^x \int_{-\infty}^x \frac{e^{-\xi}}{\xi} d\xi + e^{-x} \int_{-\infty}^x \frac{e^\xi}{\xi} d\xi \right] \\ &= \frac{C}{2} \left[ e^x Ei(-x) + e^{-x} Ei(x) \right] \end{aligned}$$

worin  $Ei(z) = \int_{-\infty}^z \frac{e^\xi}{\xi} d\xi$  das Exponentialintegral<sup>1)</sup> bedeutet. Die allgemeine Lösung von (10) lautet daher

$$(11) \quad z = \frac{C}{2} \{e^x [Ei(-x) + A] + e^{-x} [Ei(x) + B]\}$$

Die von den Sonden fortgeföhrte Wärme beträgt nach Gleichung (1):

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_s = \varrho^2 \pi \lambda \left( -\frac{d T}{d r} \right)_{r=R} \\ = \varrho^2 \pi \lambda \left[ \left( -\frac{d T_g}{d r} \right)_{r=R} + \left( -\frac{d z}{d r} \right)_{r=R} \right] \\ = \varrho^2 \pi \lambda \frac{T_1 - T_0}{\ln \frac{R_a}{R}} \left[ \frac{1}{R} - \frac{\alpha}{C} \left( \frac{d z}{d x} \right)_{z=aR} \right] \end{array} \right.$$

Für  $\frac{1}{C} \frac{d z}{d x}$  finden wir durch Differentiation von Gleichung (11):

$$\frac{1}{C} \frac{d z}{d x} = \frac{1}{2} \{e^x [Ei(-x) + A] - e^{-x} [Ei(x) + B]\} + \frac{1}{x}$$

also

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{C} \left( \frac{d z}{d x} \right)_{z=aR} &= \frac{\alpha}{2} \left( e^{aR} [Ei(-aR) + A] - e^{-aR} [Ei(aR) + B] \right) + \frac{1}{R} \end{aligned}$$

1) Jahnke-Emde, Funktionentafeln, Leipzig 1909. S. 19—23.

Da ferner die vom Hauptdrahte zwischen den Sonden durch das Gas abgeföhrte Wärme nach Gleichung (4) und (5)

$$(13) \quad Q = \frac{2\pi L K (T_1 - T_0)}{\ln \frac{R_a}{R}}$$

ist, so ergibt sich schließlich

$$(14) \quad \zeta = \frac{Q_t}{Q} = \frac{\varrho^3}{2L} \frac{\lambda}{K} \left[ \frac{1}{R} - \frac{\alpha}{C} \left( \frac{dz}{dx} \right)_{x=aR} \right]$$

oder

$$(14a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \zeta = \frac{\varrho^3}{2L} \frac{\lambda}{K} \cdot \frac{\alpha}{2} \{ e^{-\alpha R} [Ei(\alpha R) + B] \\ \qquad \qquad \qquad - e^{\alpha R} [Ei(-\alpha R) + A] \} \end{array} \right.$$

worin nur noch die Integrationskonstanten  $A$  und  $B$  aus den Anfangsbedingungen zu bestimmen sind. Diese Bedingungen lauten: An den Enden des Sondendrahtes ( $r = R$  bzw.  $r = R_a$ ) soll die Sondentemperatur gleich  $T_g$  sein, also

$$(15) \quad \text{für } x = \alpha R \text{ und } x = \alpha R_a \text{ soll } z = 0 \text{ sein.}$$

Einsetzung dieser Bedingungen in Gleichung (10) ergibt:

$$(16) \quad e^{\alpha R} [Ei(-\alpha R) + A] + e^{-\alpha R} [Ei(\alpha R) + B] = 0$$

$$(17) \quad e^{\alpha R_a} [Ei(-\alpha R_a) + A] + e^{-\alpha R_a} [Ei(\alpha R_a) + B] = 0$$

also zwei lineare Gleichungen für  $A$  und  $B$ , aus denen sich  $A$  und  $B$  einzeln bestimmen lassen. Die Rechnung wird erheblich vereinfacht, wenn man den Umstand benutzt, daß, wie die später gegebenen Zahlenbeispiele zeigen,  $\alpha R_a$  groß gegen 1 ist, während  $\alpha R$  von der Größenordnung 1 ist (bei den Beispielen ist  $\alpha R_a > 10,9$ , also  $e^{\alpha R_a} > 5 \cdot 10^4$ ). Für große  $x$  gilt nämlich die Näherungsformel<sup>1)</sup>:

$$e^x Ei(-x) + e^{-x} Ei(x) \approx \frac{2}{x^3} + \frac{12}{x^4} + \dots$$

so daß aus Gleichung (17) angenähert folgt:

$$A = - \frac{e^{-\alpha R_a}}{(\alpha R_a)^3} - B e^{-2\alpha R_a}$$

d. h., da  $B$  nach Gleichung (16) von der Größenordnung 1 ist,  $A$  ist wegen des Faktors  $e^{-\alpha R_a}$  verschwindend klein gegen  $Ei(-\alpha R)$ , das von der Größenordnung 1 ist. Wir können

---

1) Jahnke-Emde, a. a. O. S. 19.

daher in Gleichung (16)  $A$  ohne merkliche Einbuße an Genauigkeit vernachlässigen und erhalten so aus ihr:

$$(16a) \quad \left\{ \begin{array}{l} e^{-\alpha R} [Ei(\alpha R) + B] = -e^{\alpha R} [Ei(-\alpha R) + A] \\ \qquad \qquad \qquad = -e^{\alpha R} Ei(-\alpha R) \end{array} \right.$$

Dies in Gleichung (14a) eingesetzt, ergibt:

$$\zeta = \frac{\varrho^2}{2L} \cdot \frac{\lambda}{K} \alpha e^{\alpha R} [-Ei(-\alpha R)]$$

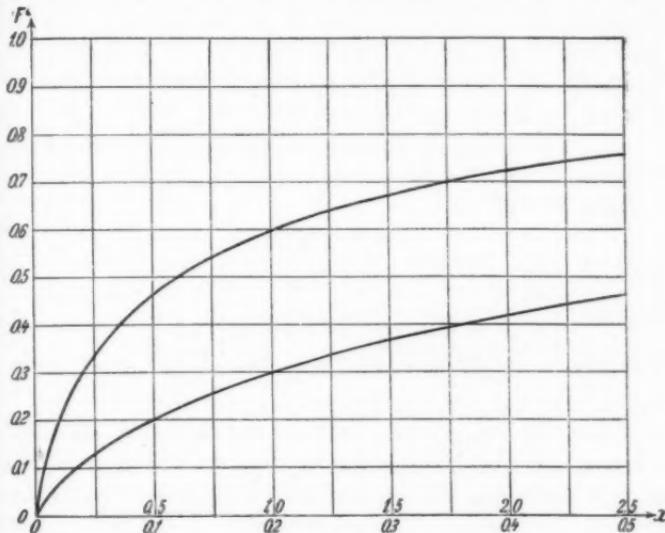
oder

$$(18) \quad \zeta = \frac{\varrho^2}{2LR} \cdot \frac{\lambda}{K} \cdot F(\alpha R)$$

worin die Funktion  $F$  definiert ist durch

$$(19) \quad F(x) = x e^x [-Ei(-x)]$$

Diese Funktion lässt sich mittels der bei Jahnke-Emde gegebenen Tabelle für  $Ei(x)$  leicht berechnen; sie ist in der



Figur in rechtwinkligen Koordinaten dargestellt, und zwar gibt die obere Kurve  $F$  für den Bereich  $x = 0$  bis  $2,5$ , die untere in fünfach vergrößertem Maßstabe den Bereich  $x = 0$  bis  $0,5$ . Für große  $x$  nähert sich  $F$  asymptotisch dem Werte 1, für  $x = 0$  wird  $F = 0$  wie  $x \ln \frac{1}{x}$ .

Der Faktor von  $F$  in Gleichung (18) stellt, wie man aus Gleichung (14) erkennt, oder auch durch direkte Rechnung leicht verifizieren kann, den Wert der Korrektion für den Fall dar, daß in der Nähe des Drahtes das Temperaturgefälle in der Sonde gleich dem Temperaturgefälle im Gase ist: Gleichung (18) sagt somit aus, daß  $\zeta$  stets kleiner als dieser Wert  $\zeta^*$  ist — wie es auch sein muß, da daß Temperaturgefälle in der Sonde stets kleiner als das im Gase sein muß — und daß  $\zeta$  sich dem Betrage  $\zeta^*$  um so mehr nähert, je größer  $\alpha R$  ist.

Es bleibt nun nur noch die Größe  $\alpha$  zu berechnen, die nach Gleichung (9) gegeben ist durch

$$\alpha = \frac{1}{\varrho} \sqrt{\frac{\sigma}{\lambda \pi}}$$

Um  $\sigma$ , die Wärmeabgabe pro Zentimeter Länge des Sonden-drahtes und Grad Temperaturdifferenz, berechnen zu können, denken wir uns um den Sondendraht einen konzentrischen Zylinder gelegt, dessen Radius  $\varrho_a$  klein gegenüber den Gefäßradius sei, und nehmen an, daß außerhalb von ihm und auf ihm annähernd die Temperatur  $T_g$  des ungestörten Gases herrsche.

Dann wird

$$\sigma = \frac{2\pi K}{\ln \frac{\varrho_a}{\varrho}}$$

und

$$(20) \quad \alpha R = \frac{R}{\varrho} \sqrt{\frac{\sigma}{\lambda \pi}} = \frac{R}{\varrho} \sqrt{\frac{K}{\lambda} \frac{2}{\ln \frac{\varrho_a}{\varrho}}}$$

Über die Größe von  $\varrho_a$  läßt sich nur sagen, daß  $\varrho_a$  einerseits, wie schon bemerkt, klein gegen  $R_a$  sein muß, andererseits so groß zu wählen ist, daß in der Entfernung  $\varrho_a$  von der Sondenachse die Temperatur des Gasraums durch den Sondendraht nicht mehr wesentlich gestört ist; und schließlich darf in nächster Nähe des Heizdrahtes  $\varrho_a$  offenbar höchstens gleich dessen Radius  $R$  sein.<sup>1)</sup> Die durch diese Unbestimmtheit her-

1) Streng genommen müßte  $\varrho_a$  mit  $r$  zunehmen, d. h. der Zylinder wäre durch einen kegelartigen Rotationskörper zu ersetzen.  $\varrho_a$  hat deshalb den Charakter eines Mittelwertes.

vorgerufene Unsicherheit des Resultates ist aber nicht groß, weil, wie Gleichung (20) zeigt,  $\rho_a$  wegen der logarithmischen Abhängigkeit nur geringen Einfluß auf den Betrag von  $\alpha R$  und damit von  $\varrho$  hat. Wir können jedenfalls mit Sicherheit sagen, daß  $\varrho_a$  zwischen  $R_a$  und  $R$  liegen muß, und werden deshalb im folgenden  $\zeta$  für die beiden Grenzwerte  $\varrho_a = R_a$  und  $\varrho_a = R$  berechnen und so zwischen zwei Grenzen einschließen; als wahrscheinlichsten Wert von  $\zeta$  nehmen wir das Mittel aus diesen beiden Grenzwerten, das annähernd dem Werte  $\varrho_a = \sqrt{R_a R}$  entspricht. An Hand der folgenden Beispiele wird sich zeigen, daß dann die Unsicherheit von  $\zeta$  immer noch erheblich unterhalb der bei solchen Messungen erreichbaren Genauigkeit bleibt.

5. In der nachstehenden Tabelle sind für drei verschiedene Draht- und Sondendurchmesser die relativen Sondenkorrekturen  $\zeta$  berechnet, und zwar jedesmal für Luft ( $K = 0,0000568 \frac{\text{g cal}}{\text{sec cm grad}}$ ) und Wasserstoff ( $K = 0,0004165 \frac{\text{g cal}}{\text{sec cm grad}}$ ). Die beiden ersten Spalten (Drahdurchmesser 0,4 mm, Sondendurchmesser 0,03 mm) entsprechen ungefähr den Verhältnissen bei Weber<sup>1)</sup>, die vier folgenden (Drahdurchmesser 0,4 bzw. 0,1 mm, Sondendurchmesser 0,015 mm) denen bei Schneider.<sup>2)</sup> Die Drahlänge zwischen den Sonden  $L$  ist durchweg zu 25 cm, der Gefäßdurchmesser  $2R_a$  zu 3,0 cm, das Wärmeleitvermögen des Sondenmaterials (Nickel) zu  $0,14 \frac{\text{g cal}}{\text{sec cm grad}}$  angenommen.  $\zeta_1$  und  $\zeta_2$  sind die beiden Grenzwerte der relativen Sondenkorrekturen, und zwar ist  $\zeta_1$  berechnet mit  $\varrho_a = R_a$ ,  $\zeta_2$  mit  $\varrho_a = R$ ;  $\zeta = \frac{1}{2}(\zeta_1 + \zeta_2)$  ist der wahrscheinlichste Wert der Korrektion. Zum Vergleich sind darunter die nach Weber [Gleichung (7)] berechneten Werte von  $\zeta$  angegeben. Die letzte Zeile endlich enthält die Werte von  $\alpha R_a$  (mit dem unteren Grenzwert von  $\alpha$  berechnet), um die Vernachlässigung von  $e^{-\alpha R_a}$  bei der Ableitung der Formeln zu rechtfertigen.

1) S. Weber a. a. O.

2) E. Schneider a. a. O.

Tabelle

$2R$	0,040 cm		0,040 cm		0,010 cm	
$2\varrho$	0,0030 „		0,0015 „		0,0015 „	
Gasart	Luft	H <sub>2</sub>	Luft	H <sub>2</sub>	Luft	H <sub>2</sub>
$10^3 \zeta_1$	1,40	0,315	0,487	0,102	0,89	0,218
$10^3 \zeta_2$	1,80	0,385	0,594	0,117	1,35	0,307
$10^3 \zeta$	1,60	0,350	0,540	0,110	1,12	0,263
$10^5 \zeta$ Weber	1,20	0,444	0,424	0,157	0,975	0,361
$\alpha_1 R_a$	10,9	29,4	20,7	56	20,7	56

Der Vergleich der Werte  $\zeta$ ,  $\zeta_1$  und  $\zeta_2$  zeigt, daß in der Tat der Einfluß der Wahl von  $\varrho_a$  nur gering ist: die Abweichungen der Extremwerte  $\zeta_1$  und  $\zeta_2$  von  $\zeta$  betragen nur etwa 10, im ungünstigsten Falle 20 Proz. des Betrages von  $\zeta$ , die absoluten Abweichungen höchstens 0,2 Promille. Weiter zeigt die Tabelle, daß die Webersche Berechnungsweise die richtige Größenordnung der Korrektion ergibt: die Unterschiede, trotzdem sie *relativ*, namentlich beim Wasserstoff, nicht unerheblich sind, bleiben weit unter der bei solchen Messungen zu erreichenden Genauigkeit von etwa 1 Promille. Die Tatsache, daß zwei so gänzlich andersartige Berechnungsweisen, die zu vollkommen verschiedenen Formeln führen, innerhalb der erforderlichen Genauigkeit zum gleichen Ergebnis führen, erscheint geeignet, alle Bedenken, die aus der nicht vollkommen strengen Berechnungsweise hergeleitet werden könnten, zu zerstreuen.

Jena, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 15. März 1926)

*4. Über die Photoluminescenz des Benzols und  
einiger Derivate in verschiedenen Aggregat- und  
Lösungszuständen;  
von Arnold Reimann*

(Hierzu Tafel I)

Über die Photoluminescenz der aromatischen Verbindungen liegen bereits eine große Anzahl Arbeiten vor. In weitaus den meisten von diesen handelt es sich aber nur um verdünnte Lösungen, so daß die Zahl der Substanzen, welche mit einiger Systematik außer als Lösung auch in ihren festen und dampfförmigen Zuständen untersucht worden sind, relativ beschränkt ist. In den wenigen Ausnahmefällen, wie z.B. bei den dreikernigen Anthracen und Phenanthren, hatte man es gerade mit verhältnismäßig komplizierten Molekülen zu tun. Hierauf mag es wohl zurückzuführen sein, daß bei diesen Substanzen die breiten Banden der Fluorescenz in keinen der untersuchten Zustände sich in schmalere Einzelbanden auflösen lassen (1).<sup>1)</sup>

Es wäre nun beim Benzol selbst wegen der relativen Einfachheit und Symmetrie seines Molekülaufbaus von vornherein zu erwarten, daß die Leuchterscheinungen wesentlich einfacher sein würden, als bei den eben erwähnten komplizierten Substanzen. Und in der Tat ist es auch in letzter Zeit Mc. Vicker und Marsh (2, 3) gelungen, beim Benzol eine Bandenfluorescenz des Dampfes zu beobachten. Im Gegensatz zu den breiten, verwaschenen Banden, die von den Dämpfen des Anthracens und Phenanthrens emittiert werden, besteht die Fluorescenz des Benzoldampfes aus einer großen Anzahl schmaler Einzelbanden.

Die Arbeiten von Mc. Vicker und Marsh gaben nun den Anlaß zu einer neuerdings von Herrn Professor Peter Pringsheim und mir veröffentlichten Arbeit (4), deren Ziel in erster Linie die Auffindung einer etwaigen Abhängigkeit der Benzol-

1) Die Ziffern beziehen sich auf Literaturangaben auf S. 69 u. 70.

dampffluorescenz von der Art der Erregung und vom Dampfdruck war. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich in aller Kürze folgendermaßen zusammenfassen:

1. Bei höheren Dampfdrucken (zwischen 26 mm und 75 mm) wird bei Erregung mit jeder überhaupt wirksamen Wellenlänge stets dasselbe von der Natur des erregenden Lichtes und vom Dampfdruck unabhängige aus einer großen Anzahl schmaler Banden bestehende Spektrum emittiert.
2. Bei Herabsetzung des Dampfdruckes von 26 mm auf 0,3 und 0,1 mm dagegen und unter Hg-Lampenerregung geht dieses Spektrum stetig in ein ganz andersartiges aus relativ wenigen Linien oder Banden bestehendes über.
3. Es läßt sich auch eine sehr schwache Oberflächenfluorescenz des reinen flüssigen Benzols beobachten.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die Untersuchung der Benzolfluorescenz auch auf Benzol im festen, reinen flüssigen und gelösten Zustand zu übertragen, sowie auch die Untersuchung analoger Erscheinungen bei einigen mit Benzol nahe verwandten Derivaten. Nebenher ist das Benzol auch im dampfförmigen Zustand — einerseits bei sehr niedrigem Druck, andererseits bei relativ hohem Druck — eingehender als bisher untersucht worden.

In der angeführten Arbeit war es beim Benzoldampf unter niedrigem Druck (Größenordnung 1 mm) nur bei Erregung mit der Quarz-Hg-Lampe gelungen, eine Fluorescenz festzustellen. Nun erschien es vom theoretischen Standpunkte aus sehr wünschenswert, bei niedrigem Dampfdruck auch Aufnahmen mit Funkenlichterregung zu gewinnen. Der entsprechende Versuch ist in dieser Arbeit mit Cd-, Zn- und Sn-Funken bei etwa 1 mm Druck gemacht worden.

Ferner ist die Fluorescenz einer alkoholischen Benzolösung in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration untersucht worden und zwar bei bedeutend größeren Konzentrationen, als dies von früheren Forschern geschehen ist. Dabei, wie bei der Untersuchung des reinen flüssigen oder festen Benzols, ist die durch die starke Absorption hervorgerufene Schwierigkeit, die Fluorescenz überhaupt zu beobachten, durch den einfachen Kunstgriff umgangen worden, daß dasselbe Quarzfenster sowohl zum Einlassen des erregenden Lichtes, wie auch zum Durch-

lassen des Fluoreszenzlichtes diente, in anderen Worten, es wurde „von vorne“ belichtet.

Im festen Zustand ist das Benzol bei  $0^{\circ}$ , bei  $-50^{\circ}$  und bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft auf Photoluminescenz untersucht und stark zum Leuchten gebracht worden. Schon bei  $0^{\circ}$  ist es gelungen, ein deutliches Nachleuchten festzustellen.

Schließlich wurde auch eine Reihe anderer Substanzen, wie p- und o-Xylool, m- und o-Kresol, m-Oxybenzoësäure, Naphthalin, Eosin und Uranin (Fluorescein-Natrium) im festen Zustand, die Xyole und Kresole auch im reinen flüssigen Zustand untersucht.

Alle in dieser Arbeit benutzten Chemikalien, bis auf das Naphthalin, wurden von Kahlbaum bezogen, im reinsten Zustand, in welchem sie zu haben waren. Was das Benzol anbelangt, so ist es bekanntlich sehr schwer, dasselbe von den letzten Spuren von Thiophenverunreinigung zu befreien. Um nun ganz sicher zu gehen, daß eine solche Verunreinigung dieser Substanz keine wesentliche Rolle spielte, wurde folgender Kontrollversuch ausgeführt:

Es wurde die Emission von eingefrorenem Benzol einmal im „reinen“ und einmal im künstlich mit 1 Proz. Thiophen verunreinigten Zustande photographiert. Dabei unterschieden sich die beiden Aufnahmen nur dadurch voneinander, daß im zweiten Fall die Schwärzung der Platte etwas geringer war als im ersten, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß das verunreinigende Thiophen durch seine starke Absorption dem Benzol etwas ultraviolettes Licht weggenommen hat. Sonst aber hat das zugefügte Thiophen keinen merklichen Einfluß auf die beobachtete Luminescenz gehabt.

Darnach besitzt die Annahme, daß die Fluorescenz des „reinen“ Benzols von Thiophenverunreinigung herrührt, nur sehr geringe Wahrscheinlichkeit. Es wäre aber natürlich immer noch denkbar, daß die ganze Fluorescenz, statt ein Leuchten des Benzols selbst zu sein, von letzten Spuren des Thiophens oder irgendeiner sonstigen Verunreinigung herstammte und so eine „Lösungfluorescenz“ dieser hypothetischen Verunreinigung wäre. Dies wäre dann analog etwa der Emission einer sehr verdünnten Lösung von Naphthalin in Chlorbenzol bei tiefer Temperatur, wie sie Goldstein beobachtet hat. Es stellte

sich jedoch im Laufe der Versuche heraus, daß das vom festen Benzol, ebenso wie von der reinen Flüssigkeit emittierte Leuchten mit der Fluorescenz des Dampfes durchaus wesensgleich ist, indem die Banden des ersten — bis auf die Abwesenheit einer Struktur und geringe spektrale Verschiebung nach größeren Wellenlängen zu — den Bandengruppen der zweiten ganz entsprechen. Es erscheint daher ganz ausgeschlossen, daß die genannte Hypothese richtig sein könnte, denn daß bei relativ niedrigen Drucken des Dampfes eines nur einigermaßen chemisch reinen Benzols irgendeine Verunreinigung noch genügend räumliche Konzentration haben könnte, um nachweisbar zu fluorescieren, kommt wohl kaum in Frage. Wenn dies dennoch der Fall wäre, so wäre zum mindesten anzunehmen, daß das weniger gut gereinigte Benzol als Dampf stärker leuchten sollte als das reine, was aber keineswegs der Fall ist. Alle die in der früher publizierten Arbeit ausgeführten Versuche über Fluorescenz des Benzoldampfes sind mit dem reinsten Benzol von Kahlbaum wiederholt worden. Dasselbe gilt für die Fluorescenz des Naphthalins. Es entsprachen nämlich wieder die vom festen Naphthalin emittierten Banden vollkommen denen einer verdünnten alkoholischen Lösung, welche letztere — eben aus den für Benzoldampf angeführten Gründen — sicher nicht durch geringe Verunreinigungen des gelösten Naphthalins beeinflußt waren.

Zur spektralen Zerlegung des Fluorescenzlichtes diente ein Quarzspektrometer von R. Fuess, Steglitz. Dieses gab eine Dispersion in dem in Betracht kommenden Spektralgebiet von rund 200 Å.-E. pro cm.

Als Lichtquellen wurden verwandt:

1. Eine Heraeus'sche Quarzquecksilberbogenlampe, welche mit etwa 3 Ampère belastet wurde. Wo im folgenden nicht ausdrücklich gesagt wird, daß die Lichtquelle eine andere war, ist zu verstehen, daß diese die Quarz-Hg-Bogenlampe gewesen ist.

2. Funken zwischen Cd-, Zn- oder Sn-Elektroden. Wo Funkenlicht zur Florescerzerregung diente — dieses geschah nur für Dampfaufnahmen —, wurde zum Schutz gegen die Möglichkeit elektrodenloser Entladung im Dampfraum das Quarzgefäß mit einem geerdeten feinmaschigen Kupferdrahtnetz umwickelt.

Zur Aufnahme des spektral zerlegten Lichtes wurden durchweg „Agfa“-Extrarapidplatten verwandt und als Entwickler diente „Agfa“-Rodinol.

Zum Ausmessen der Platten dienten als Normallinien je nach der benutzten Lichtquelle einige der durch Streuung stets mitphotographierten Linien des Spektrums des erregenden Lichtes.

Die verschiedenen ausgemessenen Wellenlängen einer und derselben Bande — sowie sie nur einigermaßen scharf und deutlich zu sehen war —, welche bei verschiedenen Schieflagen der Plattenkassette aufgenommen worden waren, stimmten immer innerhalb 2 Å.-E., meistens aber innerhalb weniger als 1 Å.-E. miteinander überein. Für sehr lichtschwache oder verschwommene Banden war die Übereinstimmung im allgemeinen eine weniger vollkommene.

#### Fluorescenz des Dampfes.

##### Experimentelles.

Der auf Fluorescenz zu untersuchende Dampf befand sich in einem zylindrischen Quarzgefäß von 8 cm Länge und 4 cm Durchmesser, welches an einem Ende mit zwei Quarzröhren versehen war, von denen die eine in eine Abschmelzstelle ausgezogen; die andere rechtwinklig nach unten gebogen und am unteren Ende zu einem Kügelchen aufgeblasen war. Nachdem das Innere des Gefäßes der Reihe nach mit Flußsäure, heißem Wasser und absolutem Alkohol ausgespült worden war, wurde es unter starker Erhitzung sorgfältig ausgetrocknet und dann zum Schluß mehrmals mit reinem Benzol ausgespült. Damit war das Gefäß fertig, und nun wurde das am Ende des einen Ansatzrohres befindliche Kügelchen mit reinem Benzol gefüllt und alsdann in eine Lösung von Kohlensäureschnee in Äther (Temperatur etwa — 75°) eingetaucht, während das andere Ansatzrohr an eine Quecksilberdampfstrahlvakuumpumpe angekittet wurde. Nachdem die Pumpe eine Zeitlang in Betrieb gewesen war — wobei das Vakuum bald einen stationären Zustand bei etwa  $\frac{1}{1000}$  mm erreichte —, wurde das Gefäß von der Pumpe abgeschmolzen.

War das Gefäß eine Zeitlang ultravioletter Lichtbestrahlung ausgesetzt worden, so erwies es sich als nicht weiter brauchbar.

Eine mehrstündige Aufnahme mit dem Gefäß in diesem Zustand, wobei mit einer vollbelasteten Quarz-Hg-Bogenlampe von vorne belichtet wurde, und der Druck des enthaltenen Dampfes dem Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur entsprach (etwa 75 mm), zeigte keine Spur mehr von den charakteristischen Fluoreszenzbanden des Benzols, dagegen aber ganz deutlich erkennbar einige unregelmäßige Banden in der Umgebung und auf beiden Seiten der Hg-Linie 2537. Es stellte sich bei der Ausmessung dieser Banden heraus, daß sie teilweise mit einigen bisher dem Benzoldampf zugeschriebenen Banden übereinstimmten. Die in früheren Aufnahmen auf der kurzweligen Seite von 2537 beobachteten Banden fanden sich in dieser Aufnahme alle wieder und außerdem auch einige der Banden zwischen 2537 und 2654. Dagegen war in einer mit neu gereinigtem Gefäß gemachten Aufnahme, wobei durch geeignete Abblendung speziell dafür gesorgt wurde, daß kein etwaiges von den Wänden des Quarzgefäßes herstammendes Fluoreszenzlicht mit zur Photographierung gelangen konnte, keine Spur von Fluoreszenz unterhalb 2537 wahrzunehmen, obwohl diese Aufnahme hinsichtlich photographischer Schwärzung keiner der früheren Aufnahmen nachstand. Bringt man diese Dinge in Zusammenhang mit der von Marsh (3) beobachteten Tatsache, daß überall da, wo die Wände des Quarzgefäßes ultravioletter Strahlung ausgesetzt werden, irgendeine für ultraviolettes Licht sehr undurchlässige Schicht sich niederschlägt, so kann man nicht umhin, zu schließen, daß diese kurzweligen Banden nicht vom Benzoldampf herstammen, sondern daß sie eben Fluoreszenzbanden der auf den Wänden durch photochemische Wirkung der ultravioletten Strahlung gebildeten Schicht sind und somit für uns kein weiteres Interesse besitzen. Die Frage, ob diese etwa anti-Stokeschen Banden des Benzoldampfes sein könnten oder nicht, erledigt sich somit von selbst. Es erklären sich hierdurch auch einige Unstimmigkeiten zwischen den in der früheren Arbeit bei niedrigen Dampfdrucken erhaltenen Spektren und denen, welche in dieser Arbeit unter Ausschaltung dieser störenden Erscheinung beobachtet worden sind. Da so die Brauchbarkeit des Gefäßes nach mehrstündigen Expositionen immer stark herabgesetzt wurde, mußte es wiederholt geöffnet, gereinigt, neu gefüllt, evakuiert und abgeschmolzen werden.

Für eine Aufnahme bei 360 mm (Druck des gesättigten Dampfes bei 57°) wurde das ganze Gefäß in ein Wasserbad von 57° eingetaucht, mit der einen Verschlußplatte nach oben. Die Lampe befand sich über dem Wasserbade, und das Fluoreszenzlicht gelangte in das Kollimatorrohr mittels eines kleinen rechtwinkligen Quarzprismas. Für Aufnahmen bei beliebigen Dampfdrucken unterhalb 75 mm wurde das rechtwinklig nach unten gebogene Ansatzrohr des Quarzgefäßes in ein bis auf die dem gewünschten Druck entsprechende Temperatur gekühltes Bad eingetaucht. Es wurden Aufnahmen gemacht bei Temperaturen des Bades von 0, - 20, - 40, - 50 und - 60°. Die entsprechenden Sättigungsdrucke des Dampfes waren 26, 6, 0,9, 0,3 bzw. 0,1 mm. Das Bad, welches für Temperaturen unter 0° aus Äther bestand, konnte sehr gut mit einer Genauigkeit von etwa 1° auf der gewünschten Temperatur konstant gehalten werden, indem von Zeit zu Zeit kleine Stücke Kohlensäureschnees hineingeworfen wurden.

#### Ergebnisse.

Bei 360 mm Dampfdruck ist es trotz vielstündiger Expositionen nicht gelungen, die Banden mit gleicher Vollständigkeit zu erhalten wie bei 26 und 75 mm. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich bei diesem Dampfdruck die oben erwähnte photochemische Schicht sehr rasch an der Wand des Quarzgefäßes niederschlug. Es fielen jedoch alle in jenen Aufnahmen auftretenden Banden innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit gerade mit den kräftigsten in diesen erhaltenen zusammen, und es schien unter diesen Banden die Intensitätsverteilung keine Änderung erlitten zu haben. Auch von einer Verbreiterung der Banden konnte nichts beobachtet werden — keine Andeutung einer beginnenden Verschmelzung der Banden ineinander, wie sie etwa bei einer Lösung von Benzol in Alkohol stattfindet. Es ist jedoch dabei zu bedenken, daß selbst bei den verdünntesten Benzollösungen, wo gegenseitige Störungen der Benzolmoleküle untereinander fast zum Verschwinden gebracht werden, immer noch die etwaigen von den Molekülen des Lösungsmittels herrührenden Störungen übrigbleiben, und diese müssen es sein, welche die genannte Verschmelzung der Einzelbanden ineinander zustande bringen.

Es kann also bei 360 mm Dampfdruck die räumliche Konzentration der Benzolmoleküle noch nicht hinreichen, um merkliche gegenseitige Störungen hervorzurufen.

Wie bereits in der Arbeit von Hrn. Prof. Dr. Pringsheim und mir ausgeführt wurde, ist aus der Verschiedenheit des Fluoreszenzspektrums bei höheren und bei sehr niedrigen Drucken zu folgern, daß es bei den höheren Drucken „Stöße zweiter Art“ sind, auf welche die Unabhängigkeit der Fluoreszenz von der Art der Erregung zurückzuführen ist. Dies wäre also analog der Überführung des Resonanzspektrums des Joddampfes in das vollständige Bandenspektrum durch Zumischung von Helium. Die beiden Fälle unterscheiden sich jedoch voneinander dadurch, daß, während der Schwerpunkt des emittierten Spektrums mit zunehmendem Partialdruck des Heliums nach Rot rückt, die Intensitätsverteilung in dem Spektrum des Benzoldampfes von 26 mm bis zu 360 mm vom Dampfdruck ganz unabhängig ist, trotzdem dabei die durchschnittliche Zahl der Zusammenstöße, die ein erregtes Molekül während seiner Verweilzeit erleidet, um ungefähr das 15fache wächst. Daraus wäre zu folgern, daß, wenn tatsächlich bei allen Zusammenstößen Energieübergänge stattfinden, keine Richtung derselben (z. B. Herabsetzung der Erregungsenergie) über die entgegengesetzte bevorzugt sein kann. Die Intensitätsverteilung unter den Wellenlängen, die von einer großen Anzahl Moleküle emittiert werden, müßte dann durch irgendein Wahrscheinlichkeitsprinzip bestimmt sein.

Die Banden des vollständigen Bandenspektrums sind in der Tab. 1 eingetragen, wobei sich die angegebenen Zahlen auf Intensitätsmitten der Banden beziehen. Das Bandensystem, bestehend aus acht Gruppen *A* — *H*, zerfällt, wie schon Mc. Vicker und Marsh bemerkt haben, ganz natürlich in zwei Serien. Diese sind — mit Ausnahme der Bande 2657, die nicht gut hineinpaßt — in der Tab. 1 dadurch voneinander unterschieden, daß sich in jeder Spalte die links stehenden Zahlen auf Banden der Serie I, die rechts stehenden auf Banden der Serie II beziehen. Zur Unterscheidung der Intensitäten sind die einigermaßen kräftigen Banden in drei Intensitätsgruppen zerteilt, welche nach steigender Intensität durch 1-, 2- bzw. 3 malige Unterstreichung (mit *vollen* Linien) gekenn-

zeichnet sind. In der Fig. 3a sind die Banden graphisch dargestellt, wobei die Ordinaten die nach photographischer Schwärzung mit dem Auge geschätzten relativen Intensitäten wiedergeben.

Tabelle 1.

Fluoreszenzspektrum des Benzoldampfes bei höheren Drucken (Wellenlängen in Å.-E.).

<i>H</i>	<i>G</i>	<i>F</i>	Gruppe					<i>A</i>
			<i>E</i>	<i>D</i>	<i>C</i>	<i>B</i>		
	2598	2668*	2738 2740 2741	2814 2816 2819	2900	2985	3077	
	2603	2675	2749	2825	2907	2996	3084	
2543	2608	2680*	2753	2831*	2913			
2548	2615*	2686*	2759	2838	2920	3007		
		2692*	2766	2845	2927			
	2627*	2698	2772*	2851	2933			
		2704*	2779*	2857	2938 2940	3033		
		2710*	2785*	2864	2948 2950	3038		
		2717*	2791*	2870*				
		2722*						
		2725*		2881*				
		-29		-87				
	(2657*)	2730			2979			
		-33						

Die beiden Serien lassen sich sehr gut (vgl. Tab. 2a, 2b) durch folgende lineare Formeln darstellen ( $1/\lambda$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$$\text{Serie I: } 1/\lambda = 39490 - 1000 \cdot n - 163 \cdot p^1),$$

$$\text{„ II: } 1/\lambda = 39400 - 1000 \cdot n - 163 \cdot p,$$

wobei  $n$  und  $p$  ganze Zahlen bedeuten. Bei einer Meßgenauigkeit, wobei Fehler von 1—2 Å.-E. leicht vorkommen könnten,

1) Anmerkung: Da der Koeffizient von  $n$  gerade 1000 ist, so kommt es in der Wahl der ersten Konstante auf der rechten Seite auf ein ganzes Vielfaches von 1000 nicht an. Die obenstehenden Werte sind deshalb gewählt worden, weil sich dann alle Banden ohne Vorzeichenwechsel von  $n$  bequem darstellen lassen.

wäre es ganz überflüssig, noch ein quadratisches Glied in  $p$  hinzuzufügen.

Tabelle 2a

Serie I:  $1/\lambda = 39490 - 1000n - 163p$ 

	$p = 0$	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$	$p = 5$
$H \ n = 0$ ber.	39490	39327	39164	39001	38838	38675
beob.	—	39320	—	—	—	—
$G \ n = 1$ ber.	38490	38327	38164	38001	37838	37675
beob.	38490	38340	—	—	—	—
$F \ n = 2$ ber.	37490	37327	37164	37001	36838	36675
beob.	37490	37310	37150	36980	36810	—
$E \ n = 3$ ber.	36490	36327	36164	36001	35838	35675
beob.	—	36320	36150	35980	35830	—
$D \ n = 4$ ber.	35490	35327	35164	35001	34838	34675
beob.	—	35320	35150	35000	34840	—
$C \ n = 5$ ber.	34490	34327	34164	34001	33838	33675
beob.	34480	34330	34170	—	—	—
$B \ n = 6$ ber.	33490	33327	33164	33001	32838	32675
beob.	33500	—	—	32970	—	—
$A \ n = 7$ ber.	32490	32327	32164	32001	31838	31675
beob.	32500	—	—	—	—	—

Tabelle 2b

Serie II:  $1/\lambda = 39400 - 1000n - 163p$ 

	$p = 0$	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$	$p = 5$
$H \ n = 0$ ber.	39400	39237	39074	38911	38748	38585
beob.	—	39250	—	—	—	—
$G \ n = 1$ ber.	38400	38237	38074	37911	37748	37585
beob.	38420	38230	38060	—	—	—
$F \ n = 2$ ber.	37400	37237	37074	36911	36748	36585
beob.	37390	37230	37060	36900	36740	—
$E \ n = 3$ ber.	36400	36237	36074	35911	35748	35585
beob.	36380	36240	36070	35910	—	—
$D \ n = 4$ ber.	35400	35237	35074	34911	34748	34585
beob.	35400	35230	35070	34920	—	—
$C \ n = 5$ ber.	34400	34237	34074	33911	33748	33585
beob.	34400	34240	34090	—	—	33570
$B \ n = 6$ ber.	33400	33237	33074	32911	32748	32585
beob.	33380	33260	—	32930	—	—
$A \ n = 7$ ber.	32400	32237	32074	31911	31748	31585
beob.	32420	—	—	—	—	—

Bekanntlich hat nun Henri (5) in einem Versuch, die von ihm ausgemessenen Absorptionsbanden des Benzoldampfes durch die Bandentheorie von Heurlinger, Lenz und Kratzer zu erklären, dieselben in vier Serien darstellen können, von der Form:

$$1/\lambda = a + n \cdot b - p \cdot c - p^2 \cdot d,$$

wobei  $a, b, c, d$  Konstanten sind,  $n$  und  $p$  ganze Zahlen. In einem entsprechenden Versuch von Marsh (6), auch seine Fluoreszenzbanden durch die neuere Bandentheorie zu erklären, ist es demselben gelungen, die erste Serie des Fluoreszenzspektrums, die er folgendermaßen dargestellt hat:

$$1/\lambda = 37494 - 988n - 159p - 2,0p^2,$$

mit der zweiten Henrischen Absorptionsserie, nämlich:

$$1/\lambda = 37494 + 921,4n - 159p - 2,0p^2,$$

dadurch in engeren formalen Zusammenhang zu bringen, daß er beide Formeln folgendermaßen umschrieb:

Absorption, Serie II:

$$1/\lambda = 37494 + 6n \cdot 159(1 - 0,0358) - 159,2p(1 + 0,01257p),$$

Emission, Hauptserie (I):

$$1/\lambda = 37494 - 6n \cdot 159(1 + 0,0358) - 159,2p(1 + 0,01257p).$$

Wenn überhaupt diese Umschreibung eine mehr als rein formale Bedeutung hat, so ist es doch nicht recht einzusehen, warum das Vorzeichen des ersten Korrektionsgliedes in den beiden Fällen verschieden sein sollte. Ferner fehlt jede plausible Erklärung, warum nicht auch den Absorptionsserien I, III und IV entsprechende Emissionsserien gegenüberstehen, und wo die zweite Serie der Emission herstammt. Auch dadurch macht dieser Versuch von Marsh einen etwas gewaltsamen Eindruck, daß — wie man sich leicht überzeugen kann — er seine Banden ebenso gut durch eine einfachere, lineare Formel hätte darstellen können.

Die bei 0,3 mm Dampfdruck und Erregung mit der Hg-Lampe beobachteten Banden sind in der Tab. 3 eingetragen und in der Fig. 3a mit ihren relativen Intensitäten nach abwärts eingezeichnet. Wie gleich ersichtlich, ist hier die Intensitätsverteilung eine ganz andere, während hinsichtlich

ihrer spektralen Lagen alle Banden, innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit, mit Banden des bei höheren Drucken emittierten Fluoreszenzspektrums zusammenfallen. In der Tab. 1 sind solche Banden, die bei 0,3 mm Dampfdruck unter Hg-Lampe Erregung wieder beobachtet wurden, mit einem Stern gekennzeichnet, und die kräftigsten punktiert unterstrichen.

Tabelle 3

Die unter 0,3 mm Dampfdruck bei Erregung mit Hg-Licht emittierten Fluoreszenzbanden ( $\lambda$  in Å.-E.,  $1/\lambda$  in  $\text{cm}^{-1}$ )

<i>G</i>		<i>F</i>		<i>E</i>		<i>D</i>	
$\lambda$	$1/\lambda$	$\lambda$	$1/\lambda$	$\lambda$	$1/\lambda$	$\lambda$	$1/\lambda$
2616	38230	2669	37470	2739	36510		
		2680	37320	2744	36450		
		2687	37220			2833	35300
		2695	37130				
2628	38050			2771	36090		
		2705	36970	2779	35980		
		2711	36890	2786	35890		
		2716	36820	2791	35820	2871	34830
		2723	36720				
		2729	36640			2885	34660
2659	37610						

In den Funkenaufnahmen bei 1 mm Dampfdruck ist es trotz 30 stündiger Expositionen nur auf zwei derselben (Zn-bzw. Sn-Funkenerregung) gelungen, Fluoreszenzlinien festzustellen und selbst auf diesen nur andeutungsweise. Die Lage dieser Linien unterschieden sich von denen, welche unter sonst identischen Bedingungen durch Erregung mit der Hg-Lampe hervorgerufen wurden. Bei Zn-Funkenerregung erschien eine Andeutung einer Linie bei 2857 Å.-E. und bei Sn-Funkenerregung erschien eine Andeutung einer Linie bei 2553 Å.-E. In beiden Fällen war der entsprechende Dampfdruck 1 mm. Die Linie 2857 ist in der Gruppe *D*, Serie I des vollständigen Bandenspektrums enthalten, und 2553 Å.-E. mit Wellenzahl 39170 würde dem dritten (nicht beobachteten) Glied der Gruppe *H*, Serie I entsprechen.

Die beobachtete Abhängigkeit des Emissionsspektrums vom Dampfdruck und die angedeutete Verschiedenheit desselben bei niedrigem Druck, je nach der Art der Erregung,

legt die Annahme nahe, daß bei genügend geringer räumlicher Konzentration der Benzolmoleküle es sich um einen Vorgang etwa analog der Emission der sichtbaren Resonanzspektren des Joddampfes handeln könnte. Allerdings müßten dann die erregenden Linien wieder in dem Fluoreszenzspektrum enthalten sein. Ferner müßten die emittierten Linien untereinander und mit den erregenden Linien wohl in irgendwelcher Serienbeziehung stehen. Es ist aber nicht gelungen, solche zu erkennen. Indessen sind dies keine unüberwindlichen Schwierigkeiten für eine solche Hypothese, denn da, um genügende erregende Intensität zu erzielen, bei diesen Aufnahmen stets mit dem vollständigen unzerlegten Licht der Hg-Bogenlampe bzw. der Zn- oder Sn-Funken erregt wurde, ist es trotz der überwiegenden Intensität einiger weniger erregender Linien nicht ohne weiteres sicher, welche Linie oder Linien bei der Erregung wirksam gewesen sind. Ferner ist, da etwas zerstreutes Licht immer mit auf die Platte gelangte, bei diesen Aufnahmen nicht festzustellen, ob unter den auf der Platte erkennbaren Linien oder Banden, die mit den erregenden Linien zusammenfallen, alle wirklich nur von zerstreutem Licht herrühren, oder ob sie auch teilweise vom Benzoldampf emittiertes Fluoreszenzlicht sind.

Wenn man von den vielleicht nicht ganz sicheren Ergebnissen der Versuche mit Sn- und Zn-Funken Erregung bei 1 mm Druck absieht, so wäre, hinsichtlich der Abhängigkeit des Emissionsspektrums vom Druck — außer der Deutung, es sei das Auftreten des vollständigen Bandenspektrums bei relativ hohen Drucken durch „Stöße zweiter Art“ bedingt — auch die Erklärung denkbar, es könnte die durch den erhöhten Druck hervorgerufene Änderung des primär auftretenden Spektrums so entstehen, daß durch selektive sekundäre Absorption einige bei geringeren Drucken intensiv hervortretende Banden stark geschwächt werden. Daß alle Banden, die bei niedrigen Drucken auftreten, bei höheren Drucken — allerdings mit anderer Intensitätsverteilung — auch vorhanden sind, scheint zuerst diese Deutung zu unterstützen. Daß bei höheren Drucken noch andere Banden zu beobachten sind, die bei relativ niedrigen Drucken ganz zu fehlen scheinen, ließe sich wohl durch die Annahme erklären, daß diese Banden

tatsächlich schon bei den niedrigen Drucken auftreten, aber wegen ihrer geringen Intensität bei den angewandten Expositionszeiten nicht zu sehen sind. Unter diesen Umständen müßte jedoch erstens das Bandenspektrum auch bei den höheren Drucken verschieden aussehen, je nach dem Dampfdruck und der durchstrahlten Schichtdicke zwischen dem primär erregten Teil des Dampfes und dem Spektrometerspalt, während in Wirklichkeit die Intensitätsverteilung der Banden, oberhalb einer gewissen unteren Grenze vom Dampfdruck gänzlich unabhängig ist, gleichviel ob von vorne oder von der Seite beleuchtet wird. Zweitens stehen diejenigen Banden, die bei höheren Drucken nach dieser Auffassung als durch Absorption abgeschwächt anzusehen wären, in keinerlei erkennbarer Beziehung zum Absorptionsspektrum — ja, es gehören sogar die meisten davon dem Absorptionsgebiet überhaupt nicht an. Die Gruppen *D* und *E* z. B., wo noch beide Arten von Fluoreszenzspektren vertreten sind (vgl. Fig. 3a), und in denen auch die Intensitätsverteilungen beider Arten voneinander gänzlich verschieden sind, liegen ganz außerhalb des Absorptionsgebietes. Man kann also nicht umhin, zu schließen, daß es die Zusammenstöße der Moleküle untereinander sind, worauf es hier ankommt.

#### Emission der gelösten, reinen, flüssigen und festen Aggregatzustände Experimentelles

In früheren Arbeiten über die Fluoreszenz von Lösungen aromatischer Verbindungen hat man sich meist auf die Untersuchung relativ verdünnter Lösungen beschränkt. (Als Ausnahme sei die Untersuchung der Fluoreszenz des gelösten Phenols über einen sehr großen Konzentrationsbereich von Ley und Engelhardt<sup>(7)</sup> erwähnt.) Es wäre auch im allgemeinen bei der fast ausnahmslos in diesen Arbeiten verwandten Versuchsanordnung — wobei die Beobachtungsrichtung senkrecht zu derjenigen der primären Strahlung gewählt wurde — von vornherein sehr schwer gewesen, bei konzentrierteren Lösungen eine etwaige Fluoreszenz wahrzunehmen; denn solche absorbieren schon in einer sehr dünnen Oberflächenschicht das ganze zur Fluoreszenzerregung fähige Licht. Es wurden daher in vorliegender Arbeit, wo auch stärkere

Lösungen und feste reine Substanzen zur Untersuchung kamen, dieselben stets von vorne belichtet, ähnlich wie der Benzoldampf bei hohen Drucken. Dabei wurde die zu untersuchende Substanz in 10—12 cm Entfernung direkt vor den Spektrometer-Spalt gestellt, während die Hg-Lampe sich dicht oberhalb des Kollimatorrohrs befand, etwas hinter dem Spalt.

Substanzen, die bei Zimmertemperatur untersucht werden sollten, befanden sich in einer Zelle, die aus einem etwa 2 mm dicken Glasring zwischen zwei planparallelen Verschlußplatten aus Quarz bestand. Galt es aber, die zu untersuchenden Substanzen abzukühlen, so waren sie in einem Quarzreagenzglas enthalten und wurden mit diesem in ein Quarzbecherglas bzw. Dewar-Gefäß aus Quarz befindliche Temperaturbad eingetaucht. In Kontrollaufnahmen, die unter sonst gleichen Bedingungen mit leerem Reagenzglas ausgeführt wurden, ergab es sich, daß die Quarzgefäße zwar für sich auch fluorescierten, aber in einem ganz anderen Spektralgebiet als die Substanzen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Es ließ sich daher die Fluorescenz der letzteren leicht von der Quarzfluorescenz unterscheiden. Eine entsprechende Kontrollaufnahme mit der leeren Zelle zeigte, daß deren Fenster aus kristallinem Quarz überhaupt nicht fluorescierten. Die Belichtungszeiten variierten zwischen  $1\frac{1}{2}$  und 8 Stunden.

#### Ergebnisse.

Bei Zimmertemperatur wurde das Benzol im reinen flüssigen Zustand und in Lösungen von 30 Proz., 12 Proz., 4 Proz., 1 Proz., 0,3 Proz. und 0,1 Proz. (Volumenprozente) Konzentrationen in Alkohol auf Fluorescenz untersucht. Es ergab sich dabei, daß das reine ungelöste Benzol nur äußerst schwach fluoresciert. Zunächst nimmt dann mit zunehmender Verdünnung die Fluorescenzfähigkeit rasch zu, erreicht aber schon bei etwa 12 Proz. praktisch ihr Maximum und zeigt dann eine große Unabhängigkeit von der Konzentration bis zu etwa 0,3 Proz. Mit noch weiter zunehmender Verdünnung, wo nicht mehr genügend Benzol in der Zelle vorhanden ist, um das ganze zur Fluorescenzregung wirksame Licht überhaupt erst zu absorbieren, nimmt die Fluorescenzhelligkeit naturgemäß wieder rasch ab. Analoges wurde auch von Ley und Engel-

hardt (7) im Falle des gelösten Phenols beobachtet. Hier ist aber bei der von diesen Forschern verwandten Starkschen Versuchsanordnung (Bestrahlung von der Seite) die Schwäche der Fluorescenz bei konzentrierten Lösungen mindestens zum Teil auf Absorption zurückzuführen.

Bei geringer Konzentration sind von Dickson (8) und später von Henri folgende Fluorescenzbanden beobachtet worden ( $\lambda$  in A.-E.):

Dickson (Kanten) = 2599, 2835, 2679, 2754, 2827, 2910  
 Henri (Maxima). . . = 2659, 2701, 2766, 2847, 2917, 3005

Nach der Ausphotometrierung dieser Banden von Henri sind die vier Banden mit Maximis 2701, 2766, 2847, 2917 weitaus die kräftigsten, und von diesen wurden in vorliegender Arbeit die ersten drei beobachtet. Die vierte läßt sich bei der hier angewandten Versuchsanordnung (welche für verdünnte Lösungen viel weniger günstig ist als die Starksche) wegen der allgemeinen Schwärzung der Platte in dieser Gegend nicht mehr erkennen. Die ausgemessenen Wellenlängen der Kanten dieser drei Banden (vgl. Tab. 4) sind mit den von Dickson an-

Tabelle 4

	Konzentration	$\lambda$ (A.-E.)	$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Diff.
Lösung in Alkohol . . .	4 %	{ 2679	37330	1010
		{ 2753 ± 2	36320	980
		{ 2829	35340	
	12 %	{ 2682	37290	1000
		{ 2755 (?)	36290	970
		{ 2831	35320	
	30 %	{ 2684	37260	1030
		{ 2760	36230	920
		{ 2832	35310	
Reines flüssiges Benzol (sehr unscharf abge- grenzt) . . . . .		{ 2686	37240	1010
		{ 2760	36230	940
		{ 2834	35290	990
		2915 (Dickson)	34800	
Festes Benzol bei 0° . . .		{ 2686	37240	1020
		{ 2761	36220	980
		{ 2837	35240	
		2920 (?)	34240	1000

(Die Fragezeichen deuten darauf hin, daß die Ausmessung der betreffenden Kanten durch kräftige Hg-Linien in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft erschwert worden ist.)

gegebenen in durchaus befriedigender Übereinstimmung. Die Kante der mittleren Bande koinzidiert leider gerade mit einer kräftigen Hg-Linie (2753) und läßt sich daher nicht mit derselben Genauigkeit bestimmen wie die beiden anderen.

Rechnet man die Wellenlängen dieser Bandkanten in Wellenzahleinheiten um, so findet man, daß jede Bandkante gegen die erste kräftigste Bande der entsprechenden Bandengruppe des Dampfes um denselben Betrag von 160 Wellenzahleinheiten ( $\text{cm}^{-1}$ ) nach dem Sichtbaren zu verschoben ist. Bei steigender Konzentration nimmt diese Verschiebung immer mehr zu (vgl. Figg. 3d—g) bis zu etwa 250 Einheiten für reines flüssiges Benzol. Es können allerdings hier die Messungen nicht mehr mit derselben Genauigkeit ausgeführt werden wie bei verdünnten Lösungen, da mit zunehmender Konzentration gleichzeitig die Abgrenzung der Banden progressiv unschärfer wird. Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich, bleibt jedoch bei allen Konzentrationen innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit dieselbe Frequenzdifferenz von 1000 Wellenzahleinheiten bestehen, welche auch für entsprechende Banden verschiedener Bandengruppen des Dampfes charakteristisch ist. Eine analoge Verschiebung des Fluoreszenzgebietes nach längeren Wellen zu bei wachsender Konzentration ist von Ley und Engelhardt bei der Fluoreszenz des gelösten Phenols beobachtet worden.

Die Fluoreszenz des reinen flüssigen Benzols, welche, wie schon bemerkt, äußerst schwach ist, ist gegen bloße Temperaturänderungen zwischen Zimmertemperatur und  $0^\circ$  völlig unempfindlich. Wird dagegen auf  $0^\circ$  unterkühltes Benzol (Gefrierpunkt =  $5,48^\circ$ ) zum Erstarren gebracht, so bleiben die Banden zwar in ihren spektralen Lagen ziemlich unverändert, werden aber gleichzeitig wieder bedeutend schärfer abgegrenzt und außerordentlich viel kräftiger — es wird beim Erstarren die Fluoreszenz plötzlich wieder auf etwa dieselbe Helligkeit gebracht wie in verdünnten alkoholischen Lösungen. Bei Herabsetzung der Temperatur des festen Benzols konnte bis zu  $-50^\circ$  keinerlei weitere Änderung in der Fluoreszenz festgestellt werden. Das Emissionsspektrum des festen Benzols zwischen  $0^\circ$  und  $-50^\circ$  wird in der Fig. 1 c, Taf. I photographisch abgebildet und in Fig. 3 c graphisch dargestellt. Die Bandkanten sind in der Tabelle 4 eingetragen.

Daß die spektrale Verschiebung der Fluoreszenzbanden des festen Benzols gegen die entsprechenden Bandengruppen des Dampfes ungefähr gleich ist derjenigen des reinen flüssigen Benzols, unterstützt die schon an sich naheliegende Annahme, daß die genannte Verschiebung in erster Linie von den gegenseitigen Nähewirkungen der Benzolmoleküle herröhrt; denn die räumliche Konzentration derselben ist in beiden Fällen praktisch dieselbe. Da auch eine solche Verschiebung der Banden selbst in den verdünntesten alkoholischen Lösungen existiert, ist zu folgern, daß auch Alkoholmoleküle durch ihre elektrischen Kraftfelder auf den Emissionsvorgang störend wirken, obwohl in geringerem Maße als die Benzolmoleküle es tun. Das Fehlen einer Struktur der breiten Banden wäre in allen drei Fällen darauf zurückzuführen, daß diese Störungen infolge der Wärmebewegungen und der unendlich vielen Konfigurationsmöglichkeiten unter den Molekülen innerhalb mehr oder weniger weiten Grenzen variieren können. Die relativ schärfere Abgrenzung der Banden im festen gegenüber denen im flüssigen Zustande läßt sich dadurch erklären, daß durch die mit dem festen Zustande zusammenhängende eingeschränktere Bewegungsfreiheit der Moleküle den genannten Störungen weniger Spielraum gelassen wird.

Da das Benzol im kristallisierten Zustand sehr starke Fluoreszenz aufweist, im Gegensatz zu seinem Verhalten im reinen flüssigen Zustand, lag die Vermutung nahe, daß sich auch andere aromatische Substanzen analog verhalten würden. In der Tat stellte sich heraus, daß bei vier unter den einfacheren Benzolderivaten beliebig herausgegriffenen Substanzen, nämlich o- und p-Xylol, o- und m-Kresol, sich ganz entsprechende Erscheinungen beobachten lassen wie bei Benzol.

In der Fluoreszenz des reinen flüssigen p-Xylols bei  $0^\circ$  kann man zwei Banden mit kurzwelligen Kanten bei etwa 2758 und 2814 Å.-E. erkennen. Diese Kanten lassen sich nicht sehr genau messen, da sie sehr unscharf abgegrenzt sind. Wird nun das Xylol, welches im flüssigen Zustand bei  $0^\circ$  stark unterkühlt ist (Gefrierpunkt = +15°) zum Erstarren gebracht, so treten bei derselben Temperatur diese Banden, deren Lage unverändert bleibt, beträchtlich lichtstärker auf, und es läßt sich noch eine weitere schwache Bande erkennen, deren kurz-

wellige Kante bei ungefähr 2700 Å.-E. liegt. Vergleicht man diese Bandkanten mit denen, die von einer verdünnten alkoholischen Lösung emittiert werden, so sieht man, daß auch hier jene gegen diese nach dem Sichtbaren zu verschoben sind:

Alkoholische Lösung (Dickson) . . . = 2681, 2739, 2801, 2865 Å.-E.  
Reine feste Substanz . . . . . = 2700, 2758, 2814 Å.-E.

Im Falle von o-Xylo ist keine gute Übereinstimmung zwischen den Dicksonschen Banden und den in dieser Arbeit gemessenen. Hier sind die Banden noch unschärfer abgegrenzt als die des p-Xylols. Wird das o-Xylo zum Einfrieren gebracht und bei etwa  $-50^{\circ}$  beobachtet, so werden auch hier die Banden etwas kräftiger (dieses Phänomen ist bei den Xylolen nicht so ausgesprochen wie beim Benzol), und es tritt noch eine dritte Bande in der Umgebung von 2815 Å.-E. hinzu. Nach den von mir ausgeführten Messungen sind die Bandkanten des o-Xylols folgende ( $\lambda$  in Å.-E.):

4 Proz. alkoholische Lösung . . . . .	$\lambda$ = 2717, 2770
Reine Flüssigkeit . . . . .	$\lambda$ = 2727, 2771
Festes o Xylo bei $-50^{\circ}$ . . . . .	$\lambda$ = 2722, 2771, 2815 (?)

Ganz entsprechende Versuche sind auch mit m- und o-Kresol ausgeführt worden. Metakresol, ebenso wie p-Xylo, fluoresciert bei  $0^{\circ}$  im festen Zustand kräftiger als bei derselben Temperatur im flüssigen Zustand. Noch viel größer aber ist der entsprechende Gegensatz bei Orthokresol. Obwohl die Fluorescenz des festen o-Kresols bei Zimmertemperatur sich schon nach einstündiger Exposition auf der Platte deutlich zeigte, war bei einer Aufnahme mit der reinen Flüssigkeit trotz mehrstündiger Exposition überhaupt nichts von einer Fluorescenz zu erkennen. Als 4 proz. Lösung in Alkohol aber fluoresciert das o-Kresol wieder einigermaßen kräftig. Bei beiden Kresolen ist die Abgrenzung der Banden ziemlich unscharf, und es werden daher deren (kurzwelligen) Kanten nur in  $\mu\mu$  statt in Å.-E. angegeben:

Metakresol, fest und flüssig	282, 286—7, 297
Orthokresol, fest . . . . .	277, 282, 297
Orthokresol in Alkohol . . .	282.

Metaoxybenzoësäure ist nur als feste Substanz untersucht worden, wobei es sich ebenso wie bei den anderen Substanzen

ergab, daß sie kräftig fluoresciert. Das Leuchten ist am stärksten zwischen 375 und 500  $\mu\mu$  und etwas schwächer zwischen 366 und 375  $\mu\mu$ .

Weiter wurde gezeigt, daß auch das zweikernige Naphthalin, ebenso wie die bereits besprochenen einkernigen Substanzen (und wie bekanntlich das dreikernige Anthrazen) im festen Zustand fluoresciert; die Banden liegen im langwelligen Ultraviolett, also in demselben Spektralgebiet, wo es als Lösung fluoresciert. Um zunächst an das schon Bekannte anzuschließen, wurde die Fluorescenz einer 1 proz. Lösung in Alkohol photographiert, und es ließen sich dabei acht nach beiden Seiten ziemlich scharf abgegrenzte Banden (vgl. Fig. 4d) erkennen. Die Übereinstimmung mit den Messungen von Dickson läßt vielleicht noch zu wünschen übrig. Die Fluorescenz von Naphthalin im festen Zustand ist ungefähr ebenso kräftig wie die der alkoholischen Lösung, und der Verlauf der Banden ist in beiden Fällen ähnlich, wobei nur das ganze Bandensystem des festen Naphthalins gegen das der gelösten Substanz um 2—3  $\mu\mu$  nach größeren Wellenlängen hin verschoben ist. Die hier ausgemessenen Banden sind in der Tab. 5 eingetragen und in der Fig. 4d, e graphisch dargestellt. Zum Vergleich mit den von Dickson<sup>1)</sup> angegebenen Lagen der Bandkanten sind letztere auch in der Tabelle eingetragen.

Schließlich wurde auch nach einer Oberflächenfluorescenz von Eosin und Fluorescein — die ja bekanntlich als Lösungen sehr kräftig fluorescieren — in ihren festen Zuständen gesucht. Es wurden dazu alkoholische Lösungen dieser Substanzen auf Glasplatten eingedampft. In keinem der beiden Fälle aber gelang es, trotz mehrstündiger Expositionen die geringste An deutung eines Leuchtens in irgendeinem Teile des Spektrums festzustellen.

Da die hier untersuchten, aus der Unzahl der aromatischen Verbindungen beliebig herausgegriffenen Substanzen alle bis

1) Wie beim gelösten Benzol, konnte auch bei einer Naphthalin lösung, wegen der von dem vielen zerstreuten Licht verursachten allgemeinen photographischen Schwärzung, nicht alle Banden beobachtet werden, welche Dickson mit seiner für verdünnte Lösungen viel günstigeren Starkschen Anordnung beobachten konnte.

auf die chemisch komplizierten Eosin und Fluorescein im festen Zustande kräftig fluorescieren, ist es wahrscheinlich, daß sich die Regel als ganz allgemein gültig herausstellen würde, daß bei geeigneter Erregung solche einfachere Benzolderivate, die in verdünnten Lösungen fluoreszenzfähig sind, diese Eigenschaft auch als feste Substanzen zeigen würden.

Tabelle 5.  
Fluoreszenzbanden des Naphthalins.

Alkoholische Naphthalinlösung ( $\lambda$ in Å.-E.)	Dickson (Kanten)	Festes Naphthalin
	3000	
	3046	
3098—3119	3098	
3145—3170	3142	3163 — 3187
3189—3222	3191	3214 — 3240
3238—3259	3235	3258 (?) — 3294 (?)
3298—3326	3292	3307 (?) — 3334
3350—3373	3340	3369 — 3406
3396—3412	3386	3421 — 3445
3452—3492	3447	
3512—3534	3498	
	3558	
	3627	
	3654	

In einem Kristall, in welchem eine geordnete räumliche Verteilung der Moleküle untereinander besteht, können wohl nur die Wärmebewegungen derselben daran schuld sein, daß die in irgendeinem Augenblick von verschiedenen Molekülen durch die elektrischen Kraftfelder ihrer Nachbarn erlittenen Störungen nicht alle gleich sind, und daß dadurch in gewissen Fällen, wie beim Benzol, im festen Zustande den aus schmalen Einzelbanden bestehenden Bandengruppen des Fluoreszenzspektrums des Dampfes nur breite strukturlose Banden gegenüberstehen. Es wäre also zu erwarten, daß mit genügend starker Abkühlung die durch dieselbe hervorgerufene Einschränkung der Molekülbeweglichkeit wiederum ein Zerfallen dieser breiten Banden in relativ schmale Einzelbanden zur Folge haben würde, ähnlich, wie es bei den festen Uransalzen vorkommt. Ein entsprechender Versuch wurde daher mit Benzol ausgeführt. Es wurde dabei das in einem Quarzreagenzglas enthaltene Benzol in flüssige Luft eingetaucht, welche

sich ihrerseits in einem Dewargefäß aus Quarz befand. Nach kurzer Exposition zeigten sich auf der Platte in dem gewöhnlichen ultravioletten Fluoreszenzgebiet des Benzols eine große Anzahl relativ schmaler Banden (Fig. 2a, Taf. I). Der Verlauf dieser Banden, deren Wellenlängen in Tab. 6 eingetragen sind, erinnert durchaus (vgl. Fig. 3a, b) an den derjenigen des Dampfes

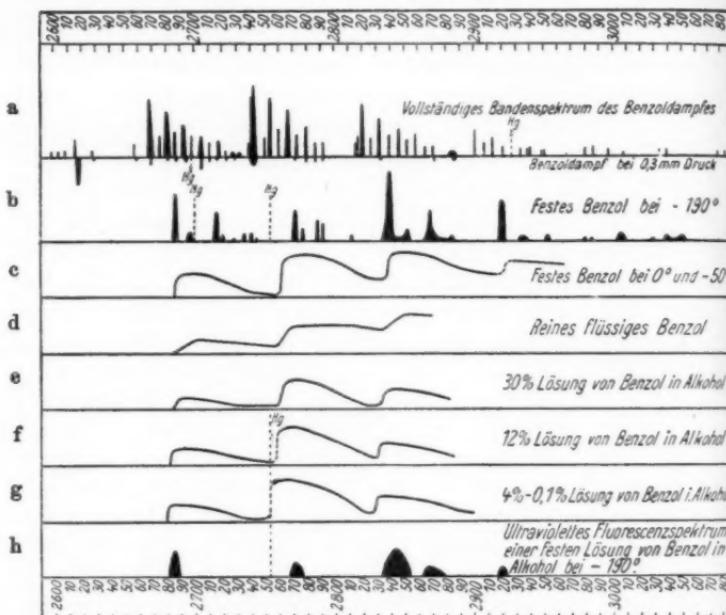


Fig. 3. Fluoreszenzspektren des Benzols.

bei höheren Drucken und es ließen sich die Banden des festen Benzols bei tiefer Temperatur als aus den Dampfbanden entstanden denken durch eine regelmäßige Verschiebung der letzteren um etwa 240 Wellenzahleinheiten ( $\text{cm}^{-1}$ ) nach dem Sichtbaren zu. Hinsichtlich der Intensitätsverteilung ist das vom Benzol bei tiefer Temperatur emittierte Bandenspektrum mit dem, welches vom Dampf emittiert wird, zwar nicht in völliger Übereinstimmung; doch gibt es die Hauptzüge desselben wieder. Ob indessen diese Banden ganz auf dieselbe Weise entstehen, wie die des Dampfes, ist zum mindesten

zweifelhaft; denn nach unseren heutigen Kenntnissen über den Aufbau kristallisierter Körper erscheint es als ganz ausgeschlossen, daß die Moleküle des festen Benzols rotieren könnten. Dagegen ist nach der neueren Bandentheorie die Feinstruktur einer Dampfbande auf Molekülrotationen zurückzuführen. Leider ist allerdings in den bisherigen Aufnahmen der Fluoreszenzbanden des Dampfes nur wenig von ihrer Feinstruktur zu erkennen. Abgesehen allenfalls von den Gruppen

$$\begin{array}{ccc} 2738 & 2814 \\ \left. \begin{array}{c} 2740 \\ 2741 \end{array} \right\}, & \begin{array}{c} 2816 \\ 2819 \end{array} \left\{ \right. & \text{und} \quad \begin{array}{c} 2948 \\ 2950 \end{array} \left\{ \right. \end{array}$$

welche vielleicht zusammengehörende Linien einzelner Banden sind, verfließt bei dem bisher verwandten spektralen Auflösungsvermögen die Feinstruktur in noch unaufgelöste scheinbar kontinuierliche Teilbanden. Während aber diese im Dampf, so wie es für das Absorptionsspektrum schon nachgewiesen wurde, in Wahrheit aus zahlreichen Einzellinien zusammengesetzt sein dürften, wäre zu erwarten, daß, wenn die Temperatur noch wesentlich unter  $-190^{\circ}$  herabgesetzt würde, die „Banden“ des festen Benzols, die vermutlich nichts anderes sind als verbreitete Nulllinien, sich in relativ wenige scharfe, schmale Linien zusammenziehen würden.

Tabelle 6

Intensitätsmitten der Emissionsbanden des reinen festen Benzols bei tieferer Temperatur. ( $\lambda$  in Å.-E.)

<i>F</i>	<i>E</i>	<i>D</i>	<i>C</i>	<i>B</i>
2686		2838	2920	3005
2696	2771	2851	2934	
	2777			3028
	2787	2867		3038
2715	2791		2952	3050
2720		2883		
2728				
2735	2812			
2740			2979	
2744			2984	

Die Banden des festen Benzols bei  $-190^{\circ}$  sind offenbar von ganz anderer Natur als die von Kowalski (9) entdeckten, viel weiter nach größeren Wellenlängen zu gelegenen Banden der „progressiven“ Phosphorescenz einer eingefrorenen alkoholischen Benzollösung bei tiefer Temperatur. Nach einem

etwaigen Leuchten des reinen festen Benzols im Gebiet der Kowalskischen progressiven Phosphorescenz ist auch gesucht worden, jedoch ohne Erfolg, obwohl sich die Kowalskischen Banden ganz deutlich auf Aufnahmen zeigten, die bei gleicher Expositionsdauer mit einer eingefrorenen Lösung von Benzol in Alkohol gemacht wurden. Es lassen sich übrigens bei einer solchen festen Lösung neben den Banden der progressiven Phosphorescenz auch einige wenige schmalere Banden im gewöhnlichen ultravioletten Fluoreszenzgebiet des Benzols beobachten (vgl. Fig. 3h), welche den breiten Banden einer flüssigen Lösung zu entsprechen scheinen. Während also bei einer eingefrorenen alkoholischen Benzollösung das Charakteristische an der Emission die Kowalskische progressive Phosphorescenz ist, tritt diese bei der reinen Substanz ganz zurück, dagegen läßt sich hier in dem gewöhnlichen Fluoreszenzgebiet des Benzols ein durchaus an die Dampffluorescenz erinnerndes Bandensystem beobachten.

In noch zwei anderen Fällen — denen des p-Xylols und des Naphthalins — ist das von der reinen Substanz bei tiefer Temperatur emittierte Leuchten untersucht worden. Auch hier hat die starke Abkühlung zur Folge, daß die bei gewöhnlichen Temperaturen zu beobachtenden kontinuierlichen Banden in eine Anzahl relativ schmaler Einzelbanden zerfallen, fünf bei p-Xylool und sechzehn bei Naphthalin (Fig. 2b, Taf. I). Die Wellenlängen (in Å.-E.) der Intensitätsmaxima dieser Banden sind:

bei p-Xylool . .	2783, 2832, 2866, 2902, 2935;
bei Naphthalin	{ 3220, 3233, 3276, 3303, 3328, 3375, 3400, 3433, 3464, 3491, 3536, 3564, 3603, 3629, 3711, 3742.

Hier ist aber das Verhältnis zwischen kontinuierlichen Banden bei höheren Temperaturen und den Einzelbanden bei tiefer Temperatur lange nicht so einfach wie im Falle des Benzols (vgl. Figg. 4b und c, 4e und f).

Bei Herabsetzung der Bewegungsfreiheit der Moleküle einer gelösten fluoreszierenden Substanz läßt sich bekanntlich in zahlreichen Fällen deren Fluorescenz in Phosphorescenz überführen. Es ist daher auch fest eingefrorenes Benzol bei 0° auf ein etwaiges Nachleuchten untersucht worden. Hierzu diente ein einfaches Becquerelsches Phosphoroskop; zwischen

den beiden mit sektorförmigen Ausschnitten versehenen, auf einer Achse montierten Blechscheiben desselben befand sich

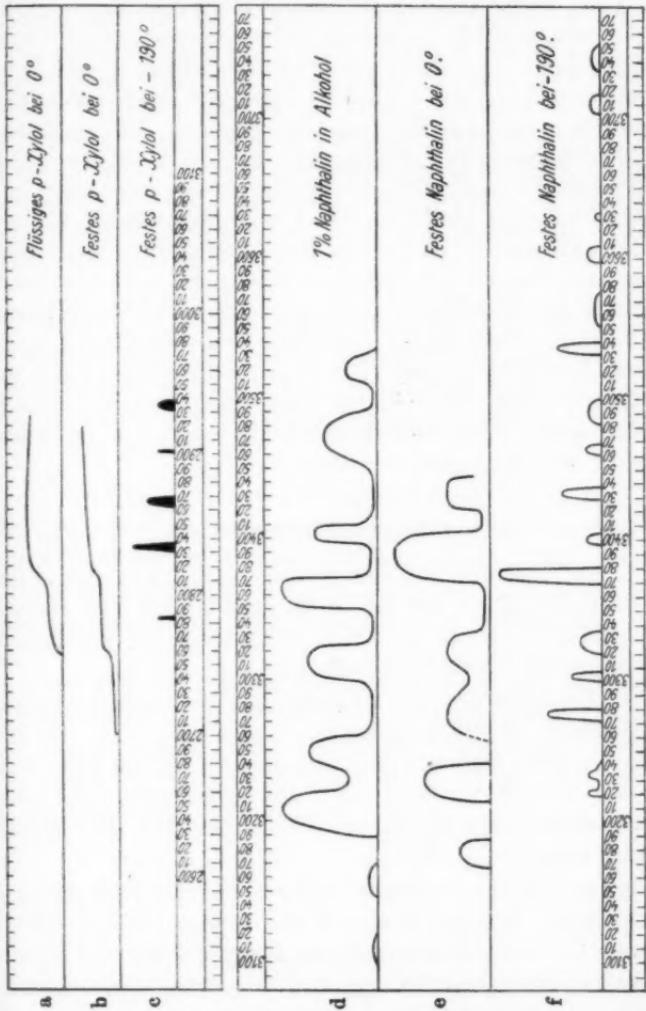


Fig. 4. Fluoreszenzspektren von p-Xylool und Naphthalin. (Alle Wellenlängen in Ångströmeinheiten)

das Benzol, welches als eine 0,1 mm dicke Schicht zwischen zwei planparallelen Quarzplatten eingefroren war. Das Ganze, gegen das Eindringen von Wasser von den Seiten geschützt,

war in ein Eis und Wasser enthaltendes Glasgefäß eingetaucht, welches vorne und hinten mit Quarzfenstern versehen war. Das Licht einer Quarz-Hg-Wolfram Heraeusschen „Punkt-lampe“, welche mit  $2\frac{1}{2}$ —3 Ampère belastet war, wurde mittels zweier Quarzlinsen auf die feste Benzolschicht abgebildet. Auf der anderen Seite des Phosphoroskops, auf die Benzolschicht eingestellt, befand sich eine Kamera mit achromatischem Quarz-Flußspatobjektiv. Die Ausschnitte der beiden Blechscheiben des Phosphoroskops waren so gegeneinander verschoben, daß jedesmal zwischen Aufhören der Bestrahlung des Benzols und Aufdecken desselben zur Kamera eine Zeit von  $\frac{1}{1500}$  Sek. verfloss. Schon nach einstündiger Exposition zeigte sich beim Entwickeln der Platte sehr deutlich die Abbildung des leuchtenden „Punktes“ der Lampe. Daß diese tatsächlich vom Nachleuchten des Benzols herrührte und nicht von einer etwaigen Phosphorescenz der Quarzplatten, wurde durch einen Kontrollversuch sicher gestellt, wobei unter sonst identischen Bedingungen das Benzol zwischen den Quarzplatten fehlte.

#### Zusammenfassung

1. Bei Drucken von der Größenordnung 1 mm emittiert der Benzoldampf ein aus relativ wenigen Linien oder Banden bestehendes Fluoreszenzspektrum, welches von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängig ist.
2. Bei Erhöhung des Dampfdruckes geht dieses Fluoreszenzspektrum durch Hinzutreten zahlreicher neuer Banden in ein oberhalb eines gewissen Druckes von diesem sowohl als auch von der Art der Erregung unabhängiges Bandenspektrum über, welches sich als durch „Stöße zweiter Art“ bedingt erklären läßt.
3. Als flüssige Lösung in Alkohol und als reine Flüssigkeit emittiert das Benzol eine Folge breiter Banden, die — bis auf die Abwesenheit einer Struktur und geringe, gleichmäßige spektrale Verschiebung nach kleineren Frequenzen zu — den Bandengruppen der Dampffluorescenz ganz entsprechen. Diese Verschiebung der Fluoreszenzbanden nimmt mit wachsender Konzentration zu, und in sehr konzentrierten Lösungen werden die Banden relativ lichtschwach und unscharf abgegrenzt.

4. Wird reines flüssiges Benzol ohne Herabsetzung der Temperatur zum Kristallisieren gebracht, so wächst die Fluoreszenzhelligkeit um ein Vielfaches, und gleichzeitig werden die Bandkanten wieder ebenso scharf begrenzt wie bei verdünnten alkoholischen Lösungen. Die Emission des festen Benzols weist ein deutlich erkennbares Nachleuchten auf.

5. Einige einfachere Benzolderivate, wie die Xyole und Kresole, welche im reinen flüssigen Zustand kaum merklich fluorescieren, weisen, in voller Analogie zum Benzol selbst, sehr starke Fluorescenz auf, wenn man sie bei den gleichen Temperaturen kristallisiert läßt.

6. Bei der Temperatur der flüssigen Luft zerfallen die breiten Banden, die vom festen Benzol bei  $0^{\circ}$  emittiert werden, in eine große Anzahl relativ schmaler Einzelbanden. Dieses Spektrum zeigt mit demjenigen des Dampfes große Ähnlichkeit. In dieser Hinsicht verhalten sich auch p-Xylol und festes Naphthalin ganz analog.

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Peter Pringsheim ausgeführt, dem ich für das stets fördernde große Interesse, mit dem er den Fortgang der Untersuchungen begleitete, meinen aufrichtigsten Dank aussprechen möchte.

Ein Teil der bei der Arbeit verwandten Apparate wurde aus Mitteln beschafft, die Herr Prof. Pringsheim dem Elektro-physik-Ausschuß der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft für Physik verdankt.

Berlin, Physikal. Institut der Universität, Februar 1926.

---

#### Literaturverzeichnis

- 1) L. S. McDowell: The fluorescence and absorption of anthracene. *Phys. Rev.* 26. S. 155. 1908.
- 2) W. H. Mc Vicker and J. K. Marsh: The fluorescence spectrum of benzene vapour. *Journ. Chem. Soc.* 123. S. 820. 1923.
- 3) J. K. Marsh: Studies in fluorescence spectra. *Journ. Chem. Soc.* 123. S. 3315. 1923.

- 4) Peter Pringsheim und A. L. Reimann: Über die Fluorescenz des Benzoldampfes bei monochromatischer Erregung. Ztschr. f. Phys. 29. S. 115. 1924.
- 5) V. Henri: Étude des spectres d'absorption et de fluorescence du benzène. Journ. de Phys. et le Radium (6) 3. S. 181. 1922.
- 6) J. K. Marsh: Emission band spectra of aromatic compounds, 1 und 2. Phil. Mag. (6) 49. S. 971, 1206. 1925.
- 7) H. Ley und K. v. Engelhardt: Über die ultraviolette Fluorescenz und chemische Konstitution bei zyklischen Verbindungen. Ztschr. f. Phys. 74. S. 1. 1910.
- 8) H. Dickson: Über die ultraviolette Fluorescenz des Benzols und einiger seiner Derivate. Ztschr. f. wiss. Photogr. 10. S. 166. 181. 1912.
- 9) J. Kowalski: Untersuchungen über Phosphorescenz organischer Verbindungen bei tiefer Temperatur. Physikal. Ztschr. 12. S. 956. 1911.

(Eingegangen 2. März 1926.)

---

5. Über den lichtelektrischen Effekt im extremen  
Vakuum und in Abhängigkeit vom Druck;  
von Otto Rietschel

(Leipziger Dissertation)

A. Einleitung

Die Frage, ob der lichtelektrische Effekt an Metallen lediglich Funktion der Metalle oder auch Funktion der den Metallen anhaftenden Gase sei, ist im Laufe der physikalischen Erforschung des Effektes verschieden beantwortet worden. Die einen weisen dem Metall die lichtelektrische Eigenschaft zu; der Photoeffekt wäre dann am gasfreien Metall und im gasfreien Raume am reinsten. Gase stören den reinen Photoeffekt. Wo sie vergrößernd wirken, ist dies sekundärer Ionisation zuzuschreiben. Für diese Auffassung, daß der Photoeffekt ein Metalleffekt sei, waren wohl zunächst die im äußersten Vakuum ausgeführten Untersuchungen von Hrn. Lenard ausschlaggebend. In einem späteren Aufsatz unterstreicht er seine früheren Ergebnisse: „Diese (lichtelektrische) Erzeugung von Kathodenstrahlen erwies sich als unabhängig vom Vorhandensein eines Gases.“<sup>1)</sup>

Demgegenüber wurde vor allem auf der 85. Naturforscherversammlung in Wien dem Einfluß des Gases eine ausschlaggebende Bedeutung beigelegt. Die Herren Pohl und Pringsheim formulieren diese Ansicht folgendermaßen: „Manchmal will es uns scheinen, als handele es sich bei dem ganzen normalen Effekt überhaupt um einen sekundären Vorgang, als entstamme die Energie der Elektronen dem Lichte nicht direkt, sondern auf dem Umwege über irgendeinen, vielleicht halbchemischen Prozeß in der gasbeladenen Oberflächenschicht des Metalles.“<sup>2)</sup> Die Frage, ob ein „halbchemischer Prozeß“ bei der Auslösung lichtelektrischer Elektronen mitwirke, war schon

1) Lenard, Ann. d. Phys. 8. S. 149. 1902.

2) Pohl und Pringsheim, Phys. Zeitschr. 14. S. 1113. 1913.

etwas früher von Hrn. Hallwachs aufgeworfen worden, und der oben zitierte Satz gab ihm Gelegenheit, die neuere Ansicht der älteren gegenüber zu charakterisieren: „Es hat sich nun die Meinung gebildet, als ob es sich bei den lichtelektrischen Dingen um etwas handle, was direkt auf das Metall gehe, und daß das Gas nicht mitspiele. Man glaubt, man arbeite im Vakuum. Das ist für den Außenraum noch richtig, aber für die Oberfläche wissen wir nichts vom Vakuum, da arbeiten wir in einem Gemisch von Gas und Metall. Es hat sich nun seit kurzem ein starker Einfluß des Gases nachweisen lassen.“<sup>1)</sup> Versuche an Kaliumzellen gaben schließlich die Veranlassung, die Auffassung des wesentlichen Anteils des Gases als die wahrscheinlichere herauszuheben. „Jedenfalls ist das Ergebnis der ganzen Folge der eingangs erwähnten Arbeiten, daß die alte Grundfrage, ob die auf den Körperraum bei den festen Körpern stattfindende lichtelektrische Wirkung lediglich auf den letzteren erfolgt, verneint und dahin beantwortet, daß die Wirkung stattfindet auf das Gasmetall bzw. allgemeiner auf das Gemisch von Körper mit aufgenommenem Gas.“<sup>2)</sup> Ferner war festgestellt worden, daß „das Vorhandensein von Gas eine notwendige Bedingung merklicher Lichtelektrizität“<sup>3)</sup> sei, daß „die als primär erkannte Mitwirkung des Gases“<sup>4)</sup> so weit gehe, daß „ohne Gas die Lichtelektrizität verschwinde.“<sup>5)</sup> Diese bereits 1912 angedeutete, in bezug auf Kaliumzellen ausgesprochene äußerste Konsequenz wurde 1920 auch an Platin-elektroden, welche sich in einem versilberten Glasgefäß befanden, von den Herren Sende und Simon<sup>6)</sup> gezogen. Diese Versuche konnten deshalb als besonders beweiskräftig gelten, da das Platin die Anwendung höherer Temperaturen für die Entgasung gestattet und die Evakuierungstechnik im allgemeinen den Stand der Gegenwart erreicht hatte. Ihre Experimente

1) Hallwachs, Phys. Zeitschr. 14. S. 1114. 1913.

2) Wiedmann und Hallwachs, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 16. S. 118. 1914.

3) Wiedmann und Hallwachs, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 16. S. 117. 1914.

4) Hallwachs, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 14. S. 637. 1912.

5) Wiedmann und Hallwachs, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 16. S. 112. 1914.

6) Sende und Simon, Ann. d. Phys. 65. S. 697. 1921.

an Platin zeigen alle, daß die Lichtelektrizität Funktion des Gasgehaltes ist: Eine kurze, kräftige Entgasung steigert den lichtelektrischen Effekt außerordentlich, weil die auf dem Metall sitzende, den Elektronenaustritt hindernde Gasschicht entfernt worden sei. Weitere Entgasung, d. h. weiteres Glühen, vermindert in ganz steilem Abfall den lichtelektrischen Effekt auf einen ganz geringen Wert, bis auch dieser im Verlauf des Glühprozesses praktisch verschwindet. Die Untersuchung gipfelte in der Behauptung, „daß für 99,9 Proz. der im Maximum beobachteten Lichtelektrizität Vorhandensein von Gas im Metall notwendige Bedingung ist, so daß man sagen kann: Im Gebiet der Wellenlängen der Quarzquecksilberlampe findet auf entgastem Metall lichtelektrische Wirkung noch nicht statt.“<sup>1)</sup> Die gleiche Anschauung wird in einer folgenden Arbeit von Hrn. Suhrmann, der mit spektral zerlegtem Licht arbeitet, vertreten, nämlich „daß im Bereich der von einer Quarzquecksilberlampe ausgestrahlten Wellenlängen von der Lichtelektrizität der Metalle selbst nur dann gesprochen werden kann, wenn darunter Gasmetalle und nicht gasfreie Metalle verstanden werden.“<sup>2)</sup> Ausdrücklich wird hervorgehoben, daß die Einwirkung der Gase auf den lichtelektrischen Grundvorgang erwiesen sei. In der gleichen Richtung bewegen sich auch die Gedanken von Hrn. Wiedmann in einer Schlüßbetrachtung zu den lichtelektrischen Arbeiten seit 1914.<sup>3)</sup> Neuere Veröffentlichungen von Hrn. Suhrmann lassen allerdings noch Raum für eine modifizierte Auffassung gegenüber der früher vertretenen Theorie. Er spricht sich dahin aus, daß vorhandenes Gas die thermische und vermutlich auch die lichtelektrische Elektronenemission „begünstigt“. „Dies schließt natürlich nicht aus, daß ein stark entgastes Metall auf beide Arten noch Elektronen auszusenden vermag, aber das gasbeladene Metall verfügt über mehr freie Elektronen und emittiert deshalb besser.“<sup>4)</sup> Eine Stellungnahme zur vorliegenden Frage, inwiefern der lichtelektrische Effekt der Metalle primär mit dem Gasgehalt zusammenhängt, ist in

1) Sende und Simon, Ann. d. Phys. 65. S. 719. 1921.

2) Suhrmann, Ann. d. Phys. 67. S. 63. 1922.

3) Wiedmann, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. XIX. S. 129. 1922.

4) Suhrmann, Zeitschr. f. Phys. 13. S. 32. 1923.

letzterer These vermieden worden. In gleicher Richtung liegen auch die Ergebnisse von Hrn. Herrmann. Er gibt zu, daß ein vollkommen entgastes Metall wohl noch lichtelektrische Elektronenemission geben könne, daß aber die hierfür in Betracht kommende erregende Wellenlänge sehr weit nach dem Ultraviolett zu legen sein müsse, „so daß wenigstens bei Platin das eine Quarzplatte durchdringende Ultraviolett für die einwandfreie Klärung dieser Frage nicht genügen dürfte.“<sup>1)</sup>

Als dasjenige Gas nun, welches vorzugsweise für den lichtelektrischen Effekt in Betracht kommt, wird Wasserstoff bezeichnet. Hr. Janitzky hält es für möglich, daß die lichtelektrischen Elektronen überhaupt nur Gaselektronen sein dürften.<sup>2)</sup>

Aus der Reihe von Arbeiten, welche das Problem: Lichtelektrischer Effekt in Abhängigkeit vom Gasgehalt, behandeln, aber zu entgegengesetztem Resultat, wie Hr. Hallwachs und seine Schüler, kommen, sei die von Hrn. Welo<sup>3)</sup> erwähnt. Als lichtelektrische Elektrode diente wieder Platin, welches nach und nach bis zu 45 Stunden geglüht und entgast wurde. Der Effekt zeigt nach etwa 9 Stunden ein Maximum, nachdem er ein Minimum durchlaufen hat. Das Maximum bleibt und ist etwa so groß, wie es war, als die Oberflächengasschicht entfernt worden war. Dieses Ergebnis scheint dafür zu sprechen, daß der lichtelektrische Effekt schließlich Metalleffekt geworden ist. Jedoch ist einzuwenden, daß das Versuchsrohr an dem einen Ende durch einen mit Pizetn eingekitteten Metallstopfen verschlossen worden war und somit nicht entfernt den Anforderungen entsprach, die an Hochvakuumexperimente zu stellen sind. Außerdem ist von Hrn. Herrmann festgestellt worden, daß ähnliche Kurven zu erhalten sind, wenn zwischen Hochvakumpumpe und Photozelle keine Gasfalle benutzt wird; die Resultate sind also zum mindesten durch Quecksilberdampf in der Zelle gefälscht.<sup>4)</sup>

1) Herrmann, Ann. d. Phys. 77. S. 503. 1925.

2) Janitzky, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 294. 1925.

3) Welo, Phil. Mag. 45. S. 593. 1925.

4) Herrmann, Ann. d. Phys. 77. S. 522. 1925.

Gegenüber diesen widersprechenden Auffassungen wies Hr. Marx gelegentlich des Hallwachsschen Vortrags auf der 86. Naturforscherversammlung in Nauheim auf die Möglichkeit hin, daß bei fortschreitender Entgasung der Elektronenaustritt durch ein Minimum gehen könne, daß dieses Minimum bei relativ „gutem“ Vakuum erreicht würde, daß aber bei dem höchsten, überhaupt erreichbaren, Vakuum das Minimum überschritten würde und ein erneuter Anstieg des lichtelektrischen Effekts beim höchst erreichbaren Vakuum einträte, welcher als reiner Metalleffekt anzusprechen sei.<sup>1)</sup> Eingehender hat Hr. Marx diese Ansicht in seinem Handbuch, im Nachtrag zum Bande „Lichtelektrizität“, dargelegt, wobei er besonders auch auf die Analogie zum Glühelektroneneffekt hinwies.<sup>2)</sup> Als „extremes“ Vakuum kennzeichnet er ein solches Vakuum, „das wenigstens so weit geht, daß die Raumladungs-Charakteristik erreicht ist und während des Glühens der Elektrode erhalten bleibt. Nur in diesem Falle ist man sicher, daß nicht immer neue Gasschichten oder Oberflächenhäute sich bilden.“<sup>3)</sup> Wollte man diese Ansicht prüfen, so müßte die Messung des Vakuums in größter Nähe der Photoelektrode ausgeführt werden.

Vorliegende Arbeit hat nun das Ziel, den lichtelektrischen Effekt im extremen Vakuum zu untersuchen bei Berücksichtigung der oben charakterisierten Vakuumkriterien und bei Messung des Grades der Entlüftung in unmittelbarer Nähe der bestrahlten Elektrode.

## B. Die Versuchsanordnung

### I. Die Pumpanordnung

Als Hochvakuumpumpe diente die Quarzstufelpumpe nach Volmer. Kapselpumpe und rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede lieferten das Vorvakuum. Direkt an der Hochvakuum-pumpe lag die Versuchszelle. Vor dem Versuchsrohr befand sich eine Gasfalle (Fig. 1), und die Zelle wurde stets erst dann an das Pumpensystem angeschmolzen, nachdem die Gasfalle zu einem Drittel in flüssige Luft tauchte, um zu verhindern, daß

1) Marx, Phys. Zeitschr. 21. S. 567. 1920.

2) Marx, Nachtrag z. Bd. Lichtelektrizität (Hallwachs), Bd. 3 vom Handb. d. Radiologie, S. 565 ff.

3) Marx, Phys. Zeitschr. 21. S. 567. 1920.

Quecksilberdampf in das Untersuchungsgefäß eindrang. Während des folgenden Pumpens blieb das Dewargefäß voll aufgefüllt. Die Kühlung mit flüssiger Luft dauerte stets bis zum Abschneiden des Rohres, also bis zur Beendigung der Meßreihen, so daß ein Eindringen von Quecksilberdampf in die Photozelle dauernd ausgeschlossen war.

Dem Anschmelzen der Röhre folgte das Erhitzen der Glasteile. Das Versuchsrohr kam dabei in einem Asbestofen

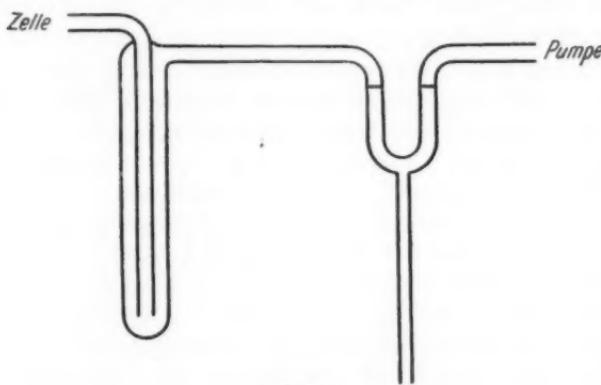


Fig. 1

mit Gasheizung mindestens zwei Stunden auf eine Temperatur von 360 bis 380 Grad C., teilweise auch auf 400 Grad C. Die vor der Zelle liegenden Glasteile wurden dabei weitgehend mit direkter Gasflamme erhitzt, so daß auch das zur Pumpe führende Rohr von anhaftendem Gas und Wasserdampf befreit werden konnte.

Den für das Entgasen des photoelektrischen Metalls nötigen Heizstrom lieferte eine Akkumulatorenbatterie. Die übrigen Metallteile in der Röhre wurden je nach der Bauart der Versuchszelle entweder durch Elektronenbewerfung oder durch Wirbelströme geheizt.

## II. Die Meßanordnung

Zum Messen des lichtelektrischen Effekts diente ein Quadrantenelektrometer hoher Empfindlichkeit. Bei dem größten Teil der Beobachtungen lag es in „Bronsonsschaltung“ (Fig. 2.)

Die Erdungswiderstände ( $R$ ) betrugen  $1,8 \times 10^8$  Ohm, bzw.  $5,5 \times 10^9$  Ohm. Sie waren nach der Beschreibung von Hrn. Behnken hergestellt und bestanden aus Manganinlösung<sup>1)</sup>; sie genügten allen Anforderungen. Da an der Skala — bei einem Abstande von rund 2 m vom Elektrometer — noch bequem  $2 \times 10^{-4}$  Volt abgelesen werden konnte, gestattete die Meßanordnung Strommessungen von  $3,8 \times 10^{-14}$  Amp. bis  $1,3 \times 10^{-9}$  Amp.

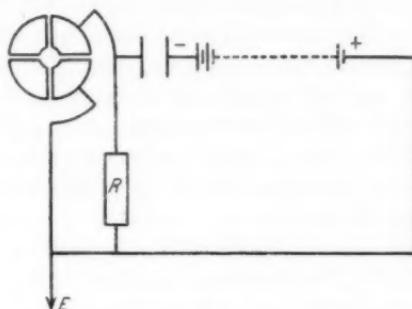


Fig. 2

Im späteren Teil der Untersuchungen, als es auf gesteigerte Empfindlichkeit der Meßanordnung ankam, wurden die Widerstände herausgenommen und direkt die Aufladung des Elektrometers in der Zeit festgestellt. Isolation und elektrostatischer Schutz waren bis zum äußersten bei allen Zuführungen erfüllt. Das auf 0,15 Volt aufgeladene Elektrometer verlor z. B. während einer halben Stunde nur 0,003 Volt an Ladung.

### III. Die Lichtquelle

Als Lichtquelle diente eine 220-Volt-Quarzquecksilberlampe von Heraeus. Sie wurde dauernd auf ihren Wattverbrauch hin geprüft. Kontrollieren durch eine Vergleichskaliumzelle sicherte die Konstanz der Lichtemission. Längeres Einbrennen der Lampe — ein bis zwei Stunden vor den Messungen — ist zur Vermeidung von Intensitätsschwankungen wünschenswert.

1) Behnken, Zeitschr. f. Phys. 3. S. 52. 1920.

Das Bild der Lampe wurde durch eine Quarzlinse auf einen Spalt geworfen, welcher wieder durch Quarzoptik auf das photoelektrische Metall abgebildet wurde.

#### IV. Die Versuchsröhre

##### 1. Allgemeines

Da die Versuchsröhre längeres, starkes Erhitzen im Asbestofen vertragen mußte, und extremes Vakuum erreicht werden sollte, waren Kittungen und Bernsteinisolationen an der Röhre ausgeschlossen. Das sonst oft verwendete, aufgekittete Quarzenfenster wurde darum durch eine planparallele Uviolglasplatte ersetzt, welche auf ein Ansatzrohr aufgeschmolzen war. Die wichtigsten Elektrodendurchführungen, vor allem die des Elektronenfängers, der Anode, waren vor überkriechenden Ladungen geschützt durch einen in die Glaswand eingeschmolzenen, geerdeten Platinring.

Metalle, die nicht gegläüht werden konnten, mußten soweit als irgend möglich, im Versuchsröhrchen vermieden werden. So wichtig z. B. ein Silberbelag auf der Innenwand der Zelle bei Fehlen eines gesonderten Metallschutzes ist, um störende Ladungen abzufangen, ist er doch geradezu unmöglich, wenn extremes Vakuum in der Versuchsröhre zustande kommen soll. Der Silberbelag ist eine starke Gasquelle auch dann, wenn ein Teil der in ihm befindlichen Luft durch Erwärmung der Zelle von außen entfernt worden ist (vgl. die Anmerkung S. 79). Er wird stets noch Gas abgeben, sobald im Innern der Röhre ein Metall hoch erhitzt wird, und dieses frei werdende Gas kann nicht im Augenblick von der Pumpe fortgesogen werden. Während des Erkaltens nimmt das zu entgasende Metall wieder Gas auf und zwar gerade in den maßgeblichen Oberflächenbezirken. Dem Entgasungsprozeß des photoelektrischen Metalls kann sich somit ein entgegengesetzter überlagern. Die Erfahrungen der Hochvakuumtechnik haben gezeigt, daß eine Versuchsröhre nicht auf technisches Hochvakuum gebracht werden kann, wenn Teile der Glaswand *vor* oder *während* des Pumpens mit Metall auch nur bestäubt sind, wie es z. B. beim Verdampfen von Metallen geschieht. Hat dagegen das Metall mit der freien Luft keine Berührung gehabt und wird am Schluß des Pumpprozesses absichtlich Metall auf die Glas-

wände niedergeschlagen, so kann es, wie aus den Elektronenröhren allgemein bekannt, der Verbesserung des Vakuums dienen.

Gewähr für den wirklich in der Versuchsröhre herrschenden Druck kann nur eine Druckmessungsvorrichtung in der Röhre selbst geben. Das Manometer ist zu weit von der Stelle entfernt, wo sich der zu messende Effekt — in diesem Falle der lichtelektrische Effekt — abspielt. Da es außerdem auch bei den zu erstrebenden extrem niedrigen Drucken versagt, muß mit der Ionenstoßmethode gearbeitet werden. Hierzu wurden aus einem Glühdraht Elektronen freigemacht und die pro Elektron bei Stoßbeschleunigung entstehende Ionenbildung gemessen. Diese Methode der Druckmessung ermöglicht einmal, den Druck in unmittelbarer Nähe der Stelle zu messen, wo die lichtelektrischen Elektronen austreten. Dann verhindert der längere Zeit glühende Draht, sich über den Gasgehalt des Versuchsrohres zu täuschen. Bleibt nämlich der beobachtete Ionenstrom während des Glühens konstant, so besteht der durch ihn indizierte Druck auch wirklich. Steigender Ionenstrom dagegen ist ein Zeichen dafür, daß durch den glühenden Draht, bzw. durch die auftretenden Elektronen, irgendwo Gas frei wird, ist also ein Zeichen schlechter Entgasung.<sup>1)</sup>

Diese Überlegungen forderten für die lichtelektrische Zelle drei Elektroden: Einen Elektronengeber, eine durchlöcherte Auffangelektrode für die emittierten Elektronen, eine dritte für die Gasionen. Der Elektronenfänger für die Glühelektronen dient zugleich als Auffangekäfig für die Photoelektronen. Die

1) Es sei an dieser Stelle folgende Beobachtung mitgeteilt: Am Schluß der Versuchsreihen mit Platin wurde in die von der Pumpe getrennte Versuchsanordnung etwas Wasserstoff hineingegeben, um den Einfluß einer Gasbeladung, die absichtlich hervorgerufen war, zu prüfen. Dadurch konnten die Metalle und Glaswände sich bis zu einem gewissen Grade mit Gas anreichern. Durch darauf folgendes Pumpen wurde ein großer Teil des hineingegebenen Wasserstoffes aus der Versuchsröhre entfernt, so daß der Druck zu Beginn des Glühens (Wolframdraht) etwa  $9,6 \times 10^{-8}$  betrug; während der folgenden drei Minuten stieg der Druck infolge des Glühens auf reichlich das Doppelte. Während dieser Druckmessung war die Röhre wieder von der Pumpe abgeschlossen. Dieser Versuch läßt sofort erkennen, daß bei nicht gasfreier Metallbelegung (Silberspiegel) beim Erhitzen eines Glühdrahtes oder einer Platinfolie im Innern des Glasgefäßes stets Gasabgabe erfolgen muß.

Ionenelektrode war bei den lichtelektrischen Messungen als elektrostatischer Schutz zu verwenden.

## 2. Versuchsrohr mit Tantal

Tantal wurde zunächst als photoelektrisches Metall gewählt, da bei ihm infolge seines hohen Schmelzpunktes die Entgasung sehr weit getrieben werden kann. Außerdem liefert es bei relativ niedriger Temperatur einen großen Elektronenstrom, der benötigt wird, um den die Tantalfolie umgebenden Tantalzylinder durch Bewerfen mit Elektronen hoch zu glühen. Da eine Tantalfolie in den nötigen Dimensionen nicht zu erhalten war (1922!), mußte sie durch Auswalzen eines 0,25 mm dicken Tantaldrahtes hergestellt werden. Sie war 1,1 mm breit und 0,04 mm dick und etwa 24 cm lang. Gestützt wurde sie durch einen Quarzhalter (Fig. 3). Dadurch wurde erreicht, daß trotz der geringen Breite der Folie verhältnismäßig viel Metall für die Bestrahlung durch das Licht vorhanden war, außerdem verhinderte die große Länge der Folie das unerwünschte Diffundieren von Gas aus den Haltern zur Mitte, welche bestrahlt werden sollte. Die straffe Befestigung des Tantalbandes auf Quarz sollte eine Veränderung der Lage der Elektrode hintanhalten. Die Zuleitungen zur Folie bestanden aus Kupferdraht und waren durch Nickelblech an das Tantal festgequetscht. Das Glas war an den Durchführungen durch starke Platineinschmelzungen, sogenannte Platintöpfchen, geschützt. Der Auffangekäfig war ein geschlitzter Tantalzylinder von 2 cm Höhe und 2,1 cm Durchmesser; die Dicke des Bleches betrug 0,08 mm. Der Zylinder wurde von 3 Tantaldrähten gehalten, die auf einen Kupferdraht mündeten, welcher nach oben durch die Röhre geführt wurde. Der Hals des Versuchsrohres war durch den bereits erwähnten, eingeschmolzenen Schutzring aus Platin unterbrochen. Außerdem hatte das Versuchsrohr an seiner unteren Hälfte eine große seitliche Ausbuchtung mit zwei Elektroden, mit einem Calciumstück in einem Topf aus schwer schmelzbarem Metall und einer gegenüberstehenden Tantalspitze. Fig. 4 zeigt das schematische Bild des ersten Versuchsrohres. Der punktierte Kreis im Innern der Röhre soll das vor der Elektrode befindliche Uviolglasfenster andeuten.

Die zweite Elektrodenanordnung hatte einen doppelten Zweck: Wird an die Elektroden eine hohe Spannung, z. B. die eines Funkeninduktors — die Spitze als Kathode — ge-

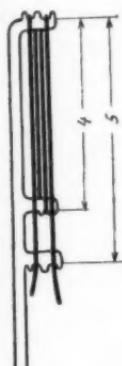


Fig. 3

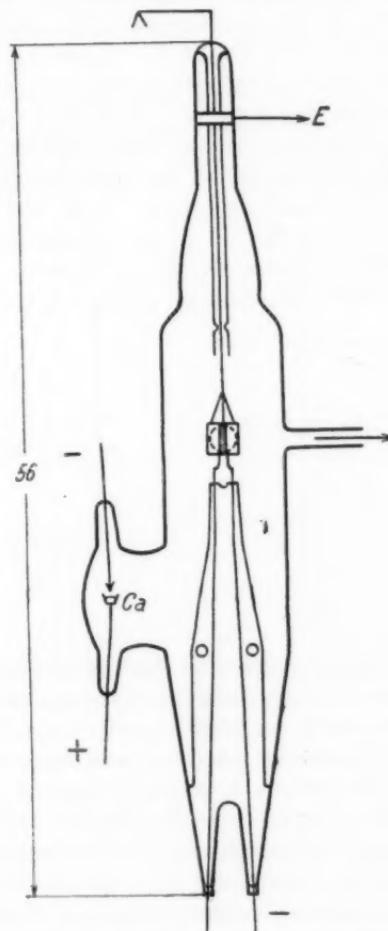


Fig. 4

legt, so prallen die bei hohem Vakuum aus der Spitze austretenden Elektronen (autoelektronischer Effekt) auf das bereits entgaste und oxydfreie Calcium und bringen es auf so hohe

Temperatur, daß es verdampft. Der Calciumdampf schlägt sich an den Glaswänden als zusammenhängender Calciumspiegel nieder. Der geerdete Calciumspiegel dient dann bei den lichtelektrischen Messungen als elektrostatischer Schutz, bei den Vakuummessungen nach der Ionenstrommethode hingegen als dritte Elektrode. Außerdem reißt aber der Calciumdampf Gasreste aus der Röhre mit sich auf die Wände und verbessert das Vakuum. Vorversuche hatten ergeben, wie die Elektroden anzubringen waren und die Röhrenteile angeordnet werden mußten, damit ein möglichst großer Teil der Glaswand einen Calciumbelag erhielt, ohne daß die Isolation der Auffangelektrode für die Photoelektronen gefährdet wurde.

Die Versuche mit Tantal wurden mit vier Versuchszellen ausgeführt. Die zweite glich vollständig der ersten bis auf



Fig. 5

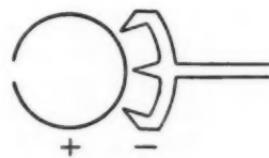


Fig. 6

zwei Abänderungen: Die eine betraf die Photoelektrode, welche auf einem anders gestalteten Quarzhalter befestigt war (Fig. 5). Der Quarzhalter erhielt eine derartige Drehung, daß die vier Tantalfolienstücke scheinbar nebeneinander lagen und zweitens vom Licht nicht rechtwinklig, sondern etwa im Winkel von 45 Grad getroffen wurden. Ferner war dem Auffangzyylinder gegenüber ein Dreizack aus Tantal (Fig. 6) angebracht worden. Der Dreizack kam an die negative Elektrode eines großen Funkeninduktors, Tantalzyylinder und Tantalfolie an die positive. Bei hohem Vakuum bringen die aus den Spitzen hervorbrechenden Elektronen den Zylinder auf hohe Glut und entgasen ihn so. Der Elektronenstrom betrug 2,3 Mill.-Amp.

Da die Bestäubung der Wände mit Calcium aber nur am Schluß des Pumpprozesses wertvoll ist und bei weiterem

Behandeln des photoelektrischen Metalles als Gasquelle wirkt, kam bei der dritten Röhre die entsprechende Vorrichtung in Wegfall. Als dritte Elektrode wurde an Stelle der Calciummetallhülle ein Kästchen aus 0,2 mm starkem Molybdänblech eingesetzt, welches in einer kleinen Senderöhre der Firma Huth als Anode gedient hatte (Fig. 7).

Durch das Loch in der Vorderwand gelangten die Lichtstrahlen auf das Photometall. Entgast wurde der Zylinder durch Wirbelströme. Fig. 8 gibt die Schaltung: Eine 500-Perioden-Wechselstrommaschine von 110 Volt lieferte die Energie

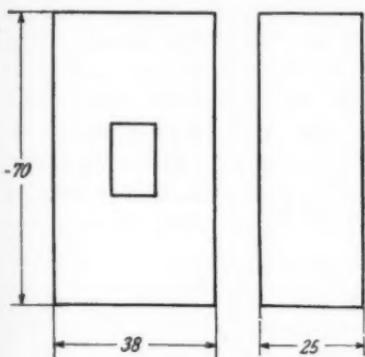


Fig. 7

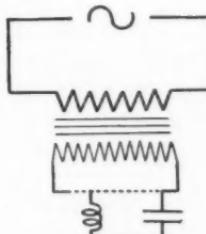


Fig. 8

für einen 5,5-Kilowatt-Transformator, welchen uns die Firma Körting & Mathiesen in großzügiger Weise gebaut und als Schenkung überlassen hatte. Dieser Transformator lieferte sekundär 8000 Volt, wenn er über eine Löschfunkenstrecke kurzgeschlossen wurde. Parallel zur Löschfunkenstrecke lag eine Kapazität von 30000 cm (Kaskadenbatterie) und als Selbstinduktion eine Spule von 58 Windungen, die auf die Photozelle gewickelt waren. Der Strom im Schwingkreis schwankte zwischen 7,8 und 8,0 Amp. Kurz nach Einschalten des Stromes glühte der Molybdänzylinder rot auf und kam nach wenigen Minuten zur hellen Gelbglut.

Auffangzylinder und Quarzhalter wurden aus der zweiten Zelle übernommen, nur erhielt der Tantalzylinder sechs kreisrunde Löcher von 2,5 mm Durchmesser, damit er wie die Netz-

elektrode einer Verstärkerröhre wirken konnte. Als Photometall wurde 0,2 mm dicker Tantaldraht zu einer Folie ausgewalzt von 0,9 : 0,03 mm Querschnitt.



Fig. 9

Es zeigte sich bei den Versuchen, daß auch diese Quarzhalterung die Tantalfolie nicht auf die sehr lange Zeit des Glühens in der ursprünglichen Lage hielt. Es wurde deshalb noch eine vierte Röhre verwendet, in welcher eine Spannvorrichtung, eine Spiralfeder aus der gleichen Senderöhre, wie der Molybdänzylinder, in Anwendung kam (Fig. 9). Die Photoelektrode erhielt dabei die übliche V-Form des Glühdrahtes in Elektronenröhren. Im übrigen glich die vierte Photozelle vollständig der dritten.

Als Fenster für das einfallende ultraviolette Licht diente bei allen vier Versuchszellen die gleiche Uviolglasplatte von 2 cm Durchmesser und 1 mm Dicke, welche auf einen Tubus aufgeschmolzen war. Der Abstand zwischen Platte und Photoelektrode betrug rund 15 cm.

### 3. Das Versuchsröhrchen mit Platin

Die Platinversuchszelle ähnelt den älteren durchaus, nur war noch eine Hilfselektrode zur Vakuummessung, ein Wolframdraht, eingesetzt. Die Röhre war etwas kleiner ge-

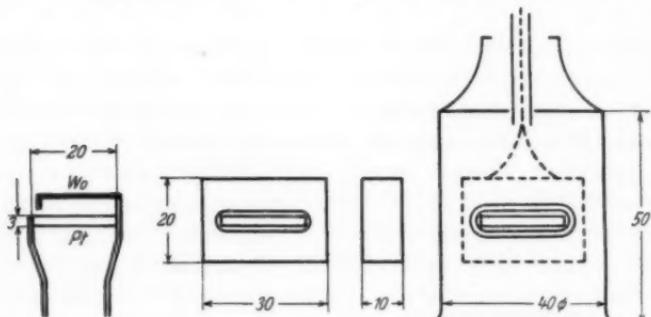


Fig. 10

halten. Die Maße ergeben sich aus Fig. 10, soweit sie die Elektroden betreffen. Der große, äußere, runde Zylinder bestand aus Vakuumeisenblech. In diesem Zylinder saß ein

Nickelkästchen, dessen Rückwand von 4 Löchern von je etwa 4 mm Durchmesser durchbrochen war. Beide Elektroden waren durch Quarz voneinander isoliert. Das Platin selbst, von dem der lichtelektrische Effekt

festgestellt wurde, als Glühdraht zu nehmen, ist nicht günstig, da Platin erst in der Nähe des Schmelzpunktes reichlich Elektronen emittiert, ein Herangehen bis dicht an den Schmelzpunkt technisch unmöglich ist. Außerdem würden durch die Benutzung des Platins als Glühdraht für die Vakuummessungen die Meßreihen, die den lichtelektrischen Effekt zum Gegenstande haben, in kaum kontrollierbarer Weise beeinflußt. Deshalb war als Glühdraht im Schatten des Nickelkästchens ein Wolframdraht angebracht.

Gebaut wurde die Röhre (Fig. 11) von der Phönix-A.-G., Rudolstadt, der Herstellerin der Coolidgeröhren, nach unseren Angaben. Hr. Hofmann, der früher Assistent am Physikalischen Institut der Universität Leipzig war und jetzt als Physiker bei der Phönix-A.-G. tätig ist und seit Jahren über große Erfahrungen im Bau von Lilienfeld- und Coolidgeröhren verfügt, hat die Röhre auf im technischen Betriebe höchst

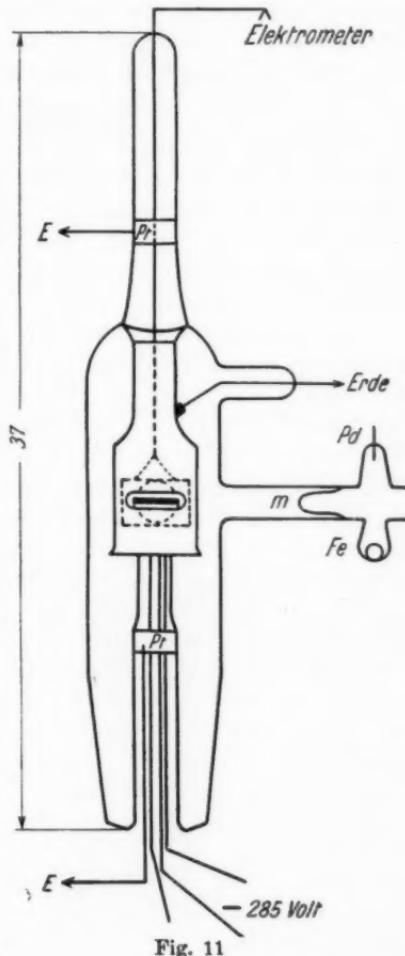


Fig. 11

erreichbares Hochvakuum bringen lassen. Für die Versuche an der Pumpe hatte die Röhre eine Nebeneinrichtung. In dem Rohrstutzen, der zur Pumpe führte, befand sich eine Glasmembran *m*, welche durch eine Eisenkugel *Fe* zersprengt werden konnte. *Pd* ist ein Palladiumrörchen, um geringe Mengen reinen Wasserstoff in das Versuchsrohr, nachdem die Glasmembran zersprengt worden war, bringen zu können.

### C. Die Beobachtungen.

Sämtliche Messungen am Tantal als photoelektrischem Metall sind mit der bereits erwähnten Bronsonschaltung ausgeführt, wobei die belichtete Elektrode ein Potential von -240 Volt erhielt. Die Stromwerte des lichtelektrischen Effekts sind auf den Kurven in Skalenteilen angegeben; ein Skalenteil ist gleich  $2,2 \times 10^{-12}$  Amp. zu setzen.

Diese Bronsonschaltung hat zwar den Nachteil etwas geringerer Empfindlichkeit, die aber die große Intensität der Lichtquelle — unzerlegtes Licht — wieder ausgleich. Von Wichtigkeit war für die vorliegende Aufgabe ihr Vorteil: Das Elektrometer stellt sich schnell auf einen Endwert ein, der dem lichtelektrischen Strom gerade in diesem Zeitpunkte äquivalent ist. Veränderungen des lichtelektrischen Verhaltens eines Metalles während einer Zeitspanne werden sofort als Veränderungen des Elektrometerausschlages erkennbar. Und gerade die Veränderungen des lichtelektrischen Verhaltens während eines Zeitabschnittes sind besonders aufschlußreich für den lichtelektrischen Effekt eines *entgasten Metalles* im Vakuum.

In der gleichen Weise ist auch ein Teil der Messungen am Platin ausgeführt worden, wobei an der Photoelektrode ständig ein Potential von -285 Volt lag. Die Elektrometerempfindlichkeit war 3600 mm pro Volt, der Erdungswiderstand betrug stets  $5,5 \times 10^9$  Ohm, so daß ein Skalenteil gleich  $5 \times 10^{-14}$  Amp. zu setzen ist. Der größte Teil der Messungen am Platin wurde jedoch ausgeführt, indem die Aufladung des Elektrometers in der Zeit beobachtet wurde. Die Stromwerte ergeben sich zu

$$J_A = \frac{C \cdot \alpha}{9 \cdot 10^{11} \cdot \alpha_0 \cdot t}$$

wo  $C = 125,2$  cm,  $\alpha_0 = 3600$  mm,

$\alpha$  = Größe des Elektrometeranschlages in mm,

$t$  = Dauer „ „ „ sec.

Das Vakuum im Versuchsrohr ist bestimmt durch das Verhältnis von Ionenstrom zum gleichzeitigen Elektronenstrom. Die niedrigeren Werte des Ionenstromes wurden mit einem Spiegelgalvanometer von Siemens gemessen. Als Schaltung wurde die verwendet, wie sie von Hrn. Simon unter Schaltung B (Fig. 12) angegeben ist.<sup>1)</sup> Die Glühelektronen wurden vom Nickelzylinder aufgefangen, die positiven Ionen vom Eisenzylinder. Diese Schaltung hat u. a. den Vorteil, daß ein größerer Ionisationsraum zur Verfügung steht. Am Nickelzylinder lagen + 200 Volt, am Eisenzylinder - 12 Volt. Im vorliegenden Fall sind die Röhrenkonstanten nun nicht mit der Genauigkeit feststellbar, um exakt rechnen zu können.<sup>2)</sup> Deshalb mußte das Verhältnis von Ionenstrom zum gleichzeitigen Elektronenstrom im Versuchsrohr in mm Hg geeicht werden. Dazu diente eine, neben das Versuchsrohr an die Vakuumordnung angeschmolzene Verstärkerröhre bekannter Eigenschaften.<sup>1)</sup>

Alle Versuche haben, wie aus dem Folgenden hervorgeht, gezeigt, daß der lichtelektrische Effekt nur davon abhängt, in welchem Zustande der Gasbeladung die Metalloberfläche sich befindet. Der reine lichtelektrische Effekt nimmt tatsächlich fortgesetzt zu, je weniger gasbeladen die Oberfläche ist. Diejenigen Erscheinungen, die dem zu widersprechen scheinen, erklären sich, wie aus der Summe der folgenden Versuche hervorgehen wird, dadurch, daß bei gleichzeitigem Glühen des Metalles und Verbessern des äußeren Vakuums trotzdem eine relative Anreicherung der Oberfläche des Metalles mit Gas im Momenten des Abstellens des Glühprozesses eintreten kann. Das Glühen des Metalles hat dann den Partialdruck der Gase im Metallinnern geringer gemacht, als der relativen Verringerung des äußeren Druckes beim gleichzeitigen Pumpen entspricht. Die dadurch hervorgerufene Aufsaugung des äußeren Gases durch

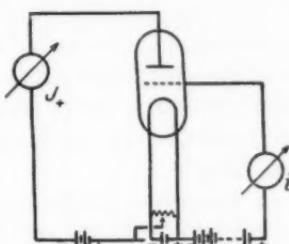


Fig. 12

1) Simon, Ztschr. f. techn. Phys. 5, S. 221. 1924.

2) Kaufmann u. Serowy, Ztschr. f. Phys. 5, S. 319. 1921.

die Metalloberfläche nähert sich erst allmählich einem Endzustande, weil die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase in das Metall hinein relativ beträchtliche Zeit beansprucht. In diesem Sinne wird im folgenden von „Innen- und Außenvakuum“ gesprochen. Statt „Innenvakuum“ wird auch „Metallvakuum“, statt „Außenvakuum“ „Röhrenvakuum“ gesagt.

I. Die zunächst zu besprechenden Messungen wurden am geschlossenen Versuchsrohr mit Platin als Photometall ausgeführt; sie zeigen, daß mit der Verbesserung eines hohen Röhrenvakuums der lichtelektrische Effekt eines bereits hoch entgasten Metalles steigt, mit der Verschlechterung des Röhrenvakuums sinkt.

Wie schon erwähnt, enthielt das Rohr das technisch höchst erreichbare Vakuum; es mag noch hinzugefügt werden, daß ein abgeschmolzenes Rohr nicht das gleich gute Vakuum haben kann, wie eins an laufender Pumpe, da beim Erweichen der Abschmelzstelle Gase und Dämpfe frei werden, die beim niedrigeren Erhitzen überhaupt nicht auftreten. Die Stromspannungscharakteristik ergab genaue Proportionalität nach  $V^{\frac{1}{2}}$ . Der pro  $1 \times 10^{-3}$  Amp. Glühelektronenstrom erzeugte Ionenstrom betrug  $4 \times 10^{-8}$  Amp. Dies entspricht einem Druck von  $6,8 \cdot 10^{-7}$  mm Hg. Der Ionenstrom änderte sich nicht während der Messung, also wurde auch das wirkliche Vakuum gemessen. Die der eigentlichen Messung vorhergehende Beobachtung des lichtelektrischen Effekts bei Belichtung mit einer Quarzlampe mit Längsdurchsicht hatte 195 Skalenteile ergeben. Dieser Effekt war fünf Wochen lang konstant geblieben, die Röhre zeigte also keinerlei „Ermüdung“.

Da glühender Wolframdraht bekanntlich vakuumbessernd wirkt, konnte der Gasgehalt des geschlossenen Versuchsröhres in geringen Grenzen nach oben und nach unten variiert werden, indem einmal durch das Glühen des Platins das Vakuum etwas verschlechtert und durch das Glühen des Wolframdrahtes wieder verbessert wurde. Eine geringe, 3 Minuten dauernde, Erwärmung des Platins — steigend von 1—6 Amp. (bei 3,0 Amp. zeigte sich beginnendes Glühen, bei 6,0 Amp. helle Gelbglut) — änderte weder den lichtelektrischen Effekt, noch das Vakuum. Der Effekt zeigte 195 Skalenteile.

Eine etwas kräftigere Behandlung der Folie zeigte Resultate, aus denen mehr zu entnehmen ist. Sie sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Dauer der Erwärmung	lichtelektr. Effekt	Druck
—	195 Skalenteile ↑	$6,8 \cdot 10^{-7}$ mm Hg ↓
15 Min. (davon 5 Min. m. 6 Amp.)	185 " "	
35 " ( " 15 " , 6 " )	160 " "	$2,3 \cdot 10^{-6}$ mm Hg ↓

Während der Vakuummessung stieg innerhalb 8 Minuten als Wirkung des glühenden Wolframdrahtes das Vakuum auf seinen alten Wert, selbstverständlich nur in der Nähe der Elektrode. Der lichtelektrische Effekt stieg darauf ebenfalls fast bis zum alten Werte, nämlich bis 190 Skalenteile. Bis zum nächsten Tage verringerte sich wieder der lichtelektrische Effekt auf 175 Skalenteile, weil wahrscheinlich der 8 Minuten lang glühende Wolframdraht nicht den Gasdruck der ganzen Röhre, sondern nur den dicht an der Oberfläche der Photoelektrode verkleinert hatte.

Ein Parallelversuch bestätigte die Beobachtung, daß eine geringe Verschlechterung eines guten Vakuums den lichtelektrischen Effekt herabsetzt, eine Verbesserung ihn erhöht. Die Folie wurde nur einmal 20 Minuten — davon 10 Minuten mit 6 Amp. — erhitzt. Obwohl der Gasdruck nicht im gleichen Maße erhöht worden war wie beim ersten Versuch, nämlich von  $1,0 \cdot 10^{-6}$  mm auf  $1,7 \cdot 10^{-6}$  mm Hg, so sank der lichtelektrische Effekt von 175 Skalenteilen auf 124 Skalenteile, also prozentual bedeutend mehr, ein Zeichen dafür, daß das Glühen des Metalls in einem nicht mehr ganz ausgezeichneten Vakuum den lichtelektrischen Effekt sehr herabsetzt. Während der Wolframfaden glühte, stieg wiederum das Vakuum bis annähernd zum ursprünglichen Wert, ebenso der lichtelektrische Effekt, nämlich bis auf 150 Skalenteile. Da eine Verbesserung des Röhrenvakuums die Gasbeladung des Metall's verringert, eine Verschlechterung des Röhrenvakuums die Gasbeladung des Metall's vergrößert, so ist nach den beschriebenen Versuchen der steigende lichtelektrische Effekt ein Zeichen für fallenden Gasgehalt, der fallende lichtelektrische Effekt ein Zeichen für steigenden Gasgehalt der Oberfläche des Photometalles.

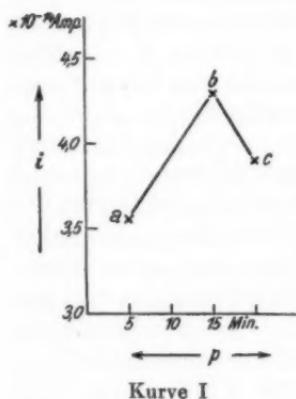
II. Da die Beseitigung von Gasen durch den glühenden Wolframdraht nur eine geringe Änderung des Vakuums gestattet, boten die Versuche an der geschlossenen Röhre keine weiteren Variationsmöglichkeiten mehr. Vor allem aber konnte das Platin nur durch Glühen bei gleichzeitigem Pumpen noch weitergehend gasfrei werden. Darum wurde die Verschlußmembran, nachdem die zur Pumpe führenden Glasteile hoch entgast worden waren, und flüssige Luft ein Übergehen von Quecksilberdämpfen verhinderte, mit einer durch einen kräftigen Magneten geführten Eisenkugel zerschlagen.

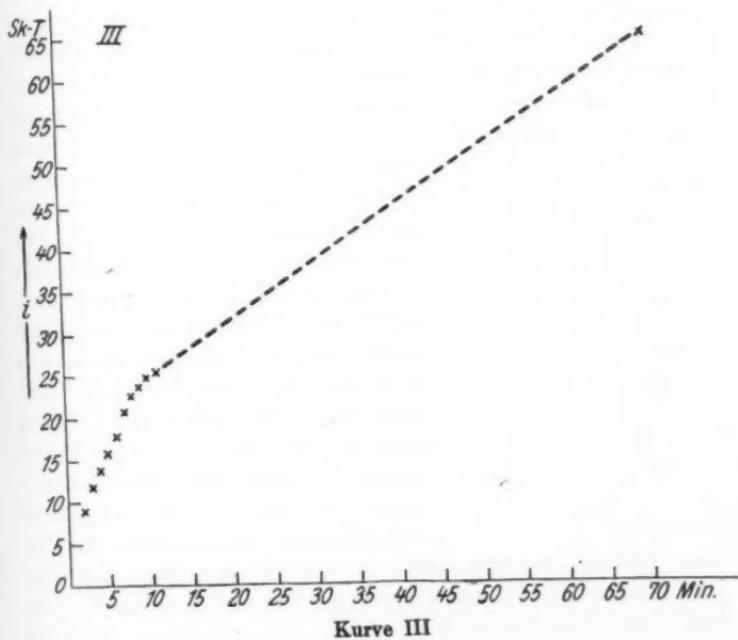
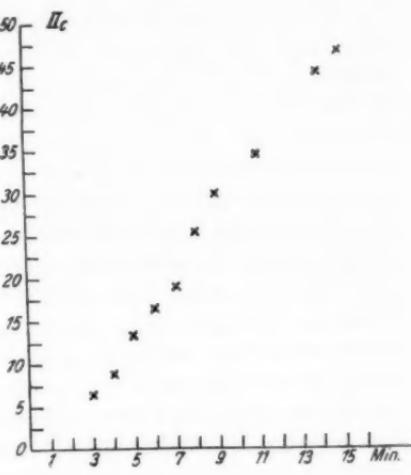
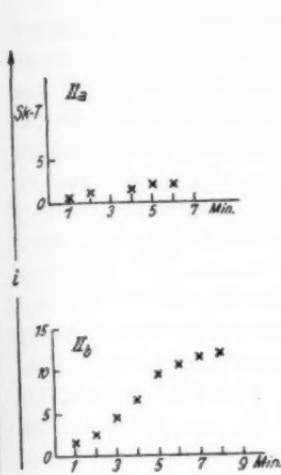
Alle nun folgenden Ergebnisse am *Platin* sind erhalten durch Belichtung mit einem Wellenlängenbereich der Quecksilberlampe ( $254-265 \text{ m}\mu$ ). — Für diese Messungen wurde die Aufladung des Elektrometers in der Zeit beobachtet; die Zahlen auf den Kurven geben direkt die Stromwerte (Größenordnung  $10^{-14} \text{ Amp}$ ). Das Vakuum wurde in der größten Nähe des lichtelektrischen Metalles gemessen. Dies ist ein Vorteil gegenüber den Tantalversuchen, bei denen das in gleich weitgehendem Maße nicht möglich war.

Kurve I zeigt, daß der lichtelektrische Effekt des *Platins* infolge der Verbesserung des Außenvakuums durch Pumpen erhöht wird. Das Platin war bei laufender Pumpe insgesamt  $\frac{3}{4}$  Stunde mit 6,0 Amp., teils mit 6,5 Amp. Heizstromstärke entgast worden.

5 Minuten nach Abstellen des Heizstromes wurde Punkt *a*, 10 Minuten später Punkt *b* beobachtet. Punkt *c* gibt den lichtelektrischen Effekt nach Abschluß des Röhrenvakuums vom Pumpsystem, zeigt also fallenden lichtelektrischen Effekt als Wirkung einer geringfügigen Verschlechterung des Vakuums durch den Quecksilberverschluß. Der nach Abschluß gemessene Druck betrug  $5,4 \cdot 10^{-7} \text{ mm Hg}$ .

Kurven II zeigen, daß der lichtelektrische Effekt des *Tantals* durch die Verbesserung des Röhrenvakuums infolge Pumpens steigt. Die Steigerung ist um so größer, je besser



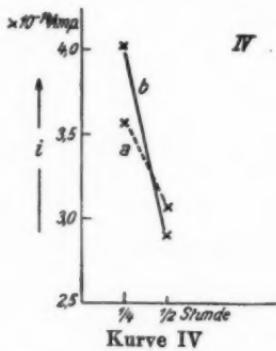


die Oberfläche des Metalls von adhäsierendem Gas gesäubert ist. Kurve IIa gibt den lichtelektrischen Effekt von wenig entgastem Tantal in der 1., 2., 3., ... Minute nach dem Glühen des Photometalls, IIb die entsprechenden Werte von besser, IIc die von noch besser, aber noch nicht gut entgastem Tantal (ein Skalenteil =  $2,2 \cdot 10^{-12}$  Amp.). Aus diesen Kurven geht hervor, daß das Pumpen auch den inneren Gasgehalt des Metalls verringert, wenn die Oberfläche frei von einer adhäsierenden Gasschicht ist.

Kurve III zeigt, daß die Steigerung des lichtelektrischen Effekts des *Tantals* andauert, wenn das Außenvakuum durch Pumpen dauernd verbessert wird. Das Photometall war noch besser ent gast als bei der Kurvenreihe II. Von der 11. bis 70. Minute war die Lampe abblendet. Das Wachsen des lichtelektrischen Effekts unter dem alleinigen Einfluß des Pumpens macht von der 8. Beobachtungsminute ab den Eindruck eines linearen Anstiegs.

III. Das Außenvakuum beeinflußt aber auch den lichtelektrischen Effekt insofern, wie bereits dargetan, als eine geringfügige Verschlechterung des Röhrenvakums, wie sie z. B. durch einen, zwischen Gasfalle und Pumpen befindlichen, Quecksilberverschluß herbeigeführt wird, die Gasbeladung des Metalles, also das Innenvakuum, erhöht und den lichtelektrischen Effekt erniedrigt. Die Geschwindigkeit, mit der die Verschlechterung des Innenvakuums eintritt, hängt von der anfänglichen Druckdifferenz ab.

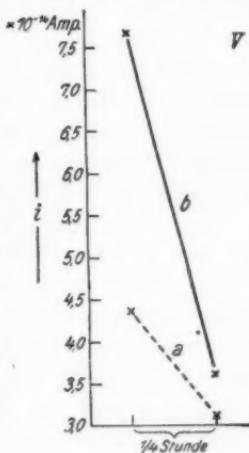
Dies zeigt Kurve IV: der lichtelektrische Effekt des *Platins* fällt nach Abschluß durch das Ventil um so steiler, je besser das Metall ent gast ist. Linie a auf Kurve IV gibt den Abfall des lichtelektrischen Effekts innerhalb einer Viertelstunde, nachdem das Platin insgesamt  $4\frac{3}{4}$  Stunden hoch geglüht worden war. Linie b ist der Abfall in der gleichen Zeit, nachdem das Platin  $9\frac{3}{4}$  Stunden hoch geglüht worden war. Der Abfall von b ist steiler als von a. Dieser steilere Abfall ist



war. Linie b ist der Abfall in der gleichen Zeit, nachdem das Platin  $9\frac{3}{4}$  Stunden hoch geglüht worden war. Der Abfall von b ist steiler als von a. Dieser steilere Abfall ist

um so bemerkenswerter, als das Röhrenvakuum bei *b* rund 100 Proz. besser ist als bei *a* ( $9,2 \cdot 10^{-8}$  mm Hg gegen  $2,2 \cdot 10^{-7}$  mm Hg bei *a*). Der Einfluß von Gasresten auf weitgehend von Gas befreites Metall ist eben um so größer, je besser das Metallvakuum ist. Trotzdem bei *b* das Röhrenvakuum bedeutend besser ist als bei *a*, ist es doch relativ zum Gasgehalt des Metalles schlechter. Bei guter Entgasung des Innern des Metalles und unzureichendem Außenvakuums würde der Photoeffekt, falls die Anreicherung des gut entgasten Metalles mit Luft aus dem Röhrenvakuum durch noch stärkeres Glühen ins Extrem getrieben, dann schließlich Null! Es kann durch den zum Metall gerichteten Diffusionsstrom eine Anreicherung des Gases aus dem Außenvakuums an der Oberfläche stattfinden, die stärkeren Gasdruck in der Oberfläche des Metalles erzeugt, als er vor dem Glühen des Metalles bestanden hat. Dieses Ergebnis ist beim Tantal einige Male absichtlich herbeigeführt worden, indem die Hochvakuumpumpe während, bzw. nach dem Glühen abgestellt wurde. Einige Minuten danach, nachdem der Photoeffekt auf Null herabgedrückt worden war, zeigte er sich wieder, ein Zeichen dafür, daß zwischen Röhrenvakuum und Metallvakuum sich ein Gleichgewicht herzustellen begann auf Kosten der Dichte der Gasschicht im Oberflächengebiet des Metalles.

Kurve V zeigt, daß der lichtelektrische Effekt des *Platins* nach Abschluß durch das Ventil sich *allmählich* vermindert, wenn das Röhrenvakuum so weit verbessert ist, daß die Gasreste aus der Versuchszelle sich nicht allzu heftig auf das entgaste Metall stürzen können. Wird das Metall sehr lange geglüht, so sind die austretenden Gasreste schließlich so gering, daß sie bei ausgezeichnetem Röhrenvakuum sofort von den Pumpen weggenommen werden, daß das Außenvakuums der Verbesserung des Metallvakums an nähernd folgt. Linie *b* auf Kurve V zeigt den Abfall des

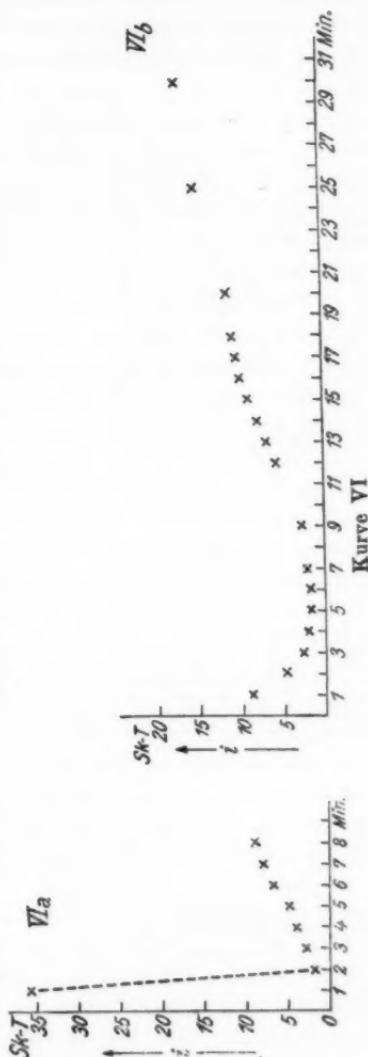


Kurve V

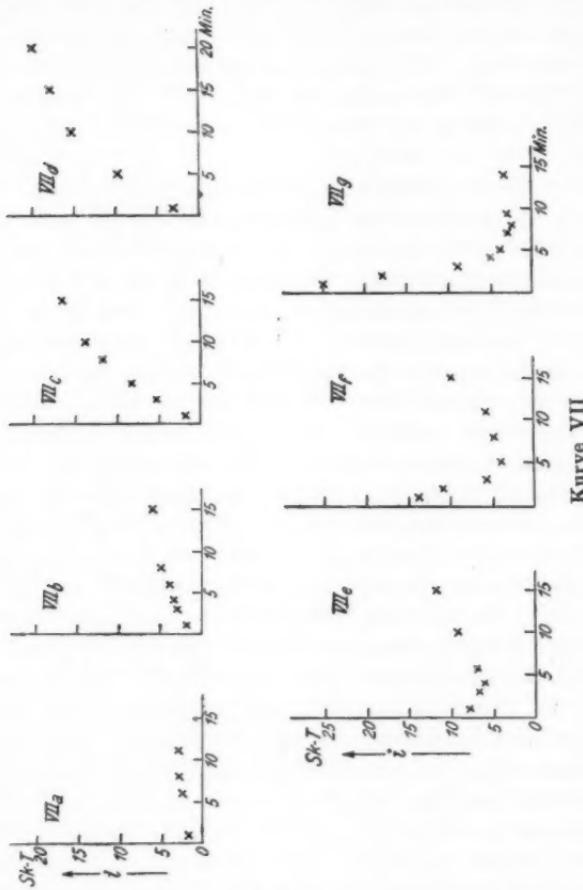
lichtelektrischen Effektes eines  $6\frac{3}{4}$  Stunden hochgeglühten Metalles vom Verschluß des Röhrenvakums an bis  $\frac{1}{4}$  Stunde danach (Druck  $9,2 \cdot 10^{-8}$  mm Hg), Linie *a* dagegen die analogen Werte eines Metalles mit  $14\frac{3}{4}$  Stunden Glühdauer ( $4,4 \cdot 10^{-8}$  mm Hg Druck). Während der sehr langen Glühdauer sind die umgebenden Metallteile mit entgast worden. Bei Verschluß durch das Quecksilberventil ist die Einwirkung der Gasspuren der Röhre kleiner bei *a*, weil der Gasgehalt der Röhre im Verhältnis zum Gasgehalt des Metalles geringer ist als bei *b*.

IV. Diese zuletzt mitgeteilten Beobachtungen zeigen also, daß eine anscheinend sehr geringfügige Verschlechterung eines sehr guten Röhrenvakums den lichtelektrischen Effekt als Wirkung einer direkt nicht meßbaren Gasbeladung des Metalles stark herabmindert. Sie zeigen ferner, daß ein steiles Sinken des lichtelektrischen Effektes sich unter Umständen auf eine starke Gasbeladung der Metalloberfläche zurückführen läßt infolge einer relativ großen Differenz zwischen dem Gasdruck in der Röhre und dem im Metall. Es kann also ein Überdruck in der Röhre den lichtelektrischen Effekt eines hoch entgasten Metalles gleichsam vergiften. Das läßt erkennen, welch große Bedeutung für den lichtelektrischen Effekt eines Metalles *das Tempo der Entgasung* hat. Vermag die Verbesserung des Röhrenvakums nicht dem Tempo der Metallentgasung zu folgen, so reichert sich das Metall während seiner Abkühlung von Glüh- auf Zimmertemperatur wieder mit Gas an. Das ist in der Hochvakuumtechnik bekannt und wird stets bei der Herstellung von Hochvakuumröhren beachtet. Das Anreichern der Metalloberfläche mit Gas nach der *relativ starken* Gasbefreiung durch das Glühen muß sich zeigen in einer allmählichen Verringerung des Photoeffekts trotz dauernden Pumpens. Schließlich wird sich ein Gleichgewicht herstellen, in dem das Gas im Metall sich mit dem äußeren Druck ins Gleichgewicht setzt. Die Zeit, die dazu nötig ist, wird bestimmt durch die Differenz des Gasdruckes in der Röhre und im Metall. Bei andauerndem Pumpen wird die Oberflächenanreicherung mit Gas wieder verkleinert, was sich als Aufstieg des lichtelektrischen Effekts aus einem Minimum darstellen muß.

Kurven VI zeigen, daß der lichtelektrische Effekt des Tantals trotz gleichzeitigen Pumpens sich nach dem Glühen vermindert, weil das Tempo der Röhrenentgasung langsamer ist als das der Metallentgasung, daß der lichtelektrische Effekt dann aus einem Minimum wieder ansteigt, weil die stetige Verbesserung des Röhrenvakums die Gasbeladung des Metalles, welche während der Abkühlung des Photometalles erfolgt war, wieder verringert. Das Photometall ist bei beiden Kurven das gleiche, und einige Tage sehr gut entgast worden. Darauf hatte es eine Nacht im Hochvakuum gestanden. Nachdem nun die Pumpen etwa eine halbe Stunde wieder in Betrieb waren, wurde das Metall fünf Minuten auf Rotglut erhitzt. Die Gasfreiheit des Metalles vom vorigen Tage war annähernd wieder hergestellt, das Röhrenvakuum durch das halbstündige Pumpen aber noch nicht. Die Gasaufnahme seitens des Metalles zeigt sich in dem sehr starken Abfall des lichtelektrischen Effekts bei Kurve VIa. Kurve VIb ist entstanden, als die Pumpen einige Stunden gelauft waren, während welcher Zeit das Metall stufenweise weiter entgast



worden war. Der Abfall ins Minimum war jetzt flach trotz vorhergehender hoher Weißglut, weil die Differenz zwischen dem Gasdruck in der Röhre und im Metall relativ klein ist. Da die Pumpen das Röhrenvakuum aber prozentual nicht so



Kurve VII

stark verbessern können, wie bei VIIa, weil es bereits sehr hoch ist, ist das Verweilen im Minimum auch sehr groß.

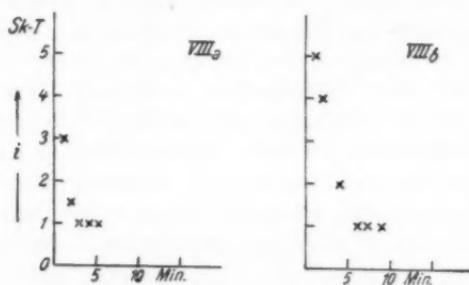
Kurven VII zeigen das lichtelektrische Verhalten des *Tantals* in einem Übergangsstadium des Photometalles, sie zeigen, wie das Photometall sich zunächst in einem relativ

zum Metallvakuum besseren Röhrenvakuum befindet, infolge zu schneller Metallentgasung aber nach den einzelnen Entgasungsstufen in relativ immer schlechteres Röhrenvakuum kommt und sich beim Abkühlen trotz fortwährenden Pumpens mit immer mehr Gas belädt. Die Dauer der Erwärmung betrug je fünf Minuten und wurde stufenweise gesteigert von reiner Gelbglut (VIIa) bis zu heller Weißglut (VIIg). Die vier ersten Kurven zeigen den Einfluß des Evakuierens sofort im Anschluß an die Erwärmung als Anstieg des lichtelektrischen Effekts. VIIc und VIId sind nahezu identisch, obwohl das Metall bei VIId höher entgast worden war: Die Verbesserung des Außenvakums war im gleichen Maße fortgeschritten wie die des Tantals. VIIe deutet in einem leichten Minimum auf zu schnelle Entgasung des Metalles im Verhältnis zum Röhrenvakuum. Der Abstieg ins Minimum wird um so steiler, je mehr das Röhrenvakuum hinter dem Metallvakuum zurückbleibt. Das aus dem Metall durch die Erhitzung ausgetriebene Gas wird nämlich von der Metalloberfläche nicht augenblicklich entfernt. Durch die Anreicherung von Gas an der Metalloberfläche sinkt der lichtelektrische Effekt, er steigt jedoch wieder mit fallendem Gasgehalt der Metalloberfläche, bewirkt durch die Saugwirkung der Pumpen. Je größer die Tempoverschiebung in der Entgasung ist, desto kräftiger ist die Gasbeladung des Metalles nach jeder Entgasungsstufe, desto langsamer ist sie von den Pumpen zu entfernen, desto flacher ist der Anstieg aus dem Minimum. Es ist ersichtlich, daß bei verhältnismäßig sehr gutem Metallvakuum die Gasbeladung nach dem Glühen so stark wird, daß der lichtelektrische Effekt trotz laufender Pumpe — wie mehrfach beobachtet worden ist — Null wird, um schließlich infolge der Verbesserung des Röhrenvakums wieder anzusteigen.

V. Die in der Röhre und in den Metallen enthaltenen Gasreste machen noch in einer anderen Hinsicht ihren Einfluß geltend, sie beeinflussen die Form der Elektronenbahnen und erleichtern unter Umständen den Übergang der Elektronen zwischen den Elektroden durch Ionenbildung. Im ausgezeichneten Vakuum sind ja die Elektronenbahnen Gerade und stehen senkrecht auf der Fläche, die die Elektronen emittiert. Nun befand sich vor der Tantalfolie ein Schlitz im Elektronen-

fänger, um das Licht hindurchzulassen. Durch diesen Schlitz muß bei sehr niedrigem Gasdruck ein Teil der Photoelektronen hindurchtreten und teilweise auch das Glas aufladen. Diese Ladungen werden dann durch elektrostatische Rückwirkung auf die Kathode den Elektronenaustritt aus dem Metall sehr schnell auf einen Bruchteil der anfänglichen Elektronen-emission vermindern.

Kurven VIII zeigen das sehr schnelle Absinken des licht-elektrischen Effektes ohne erneutes Ansteigen. Dieser Effekt, der nach dem oben Gesagten nur bei gutem Vakuum beobachtet werden kann, tritt nur *während der Belichtung* auf und wird unterbrochen durch Abblenden. Nach etwa einer Minute



Kurve VIII

Dunkelheit gibt eine Belichtung den Anschluß an die bis dahin beobachteten Werte. Abblenden des Lichtes und Vernichtung der Ladungen durch Bestrahlung mit Gammastrahlen und Erden aller Elektroden gestattet, bei erneuter Belichtung die zuletzt erhaltene Kurve zu reproduzieren. VIIIa ist erhalten bei einem etwas geringeren Entgasungszustand als VIIIB. Da das Sinken des Photoeffektes nicht seine Ursache in der Gasbeladung des Metalles hat — wenigstens nicht im Sinne: Photoeffekt als Funktion des Gasegehaltes —, sondern eine elektrostatische Wirkung der Ladungen ist, die durch die vom Licht ausgelösten Elektronen erzeugt sind, so muß der Anfangswert als reell genommen werden.

Nach diesen Überlegungen dürfte bei einer Elektrodenstellung, die derartig geändert ist, daß die Photokathodenstrahlen infolge der gedrehten Photoelektrode nicht durch den

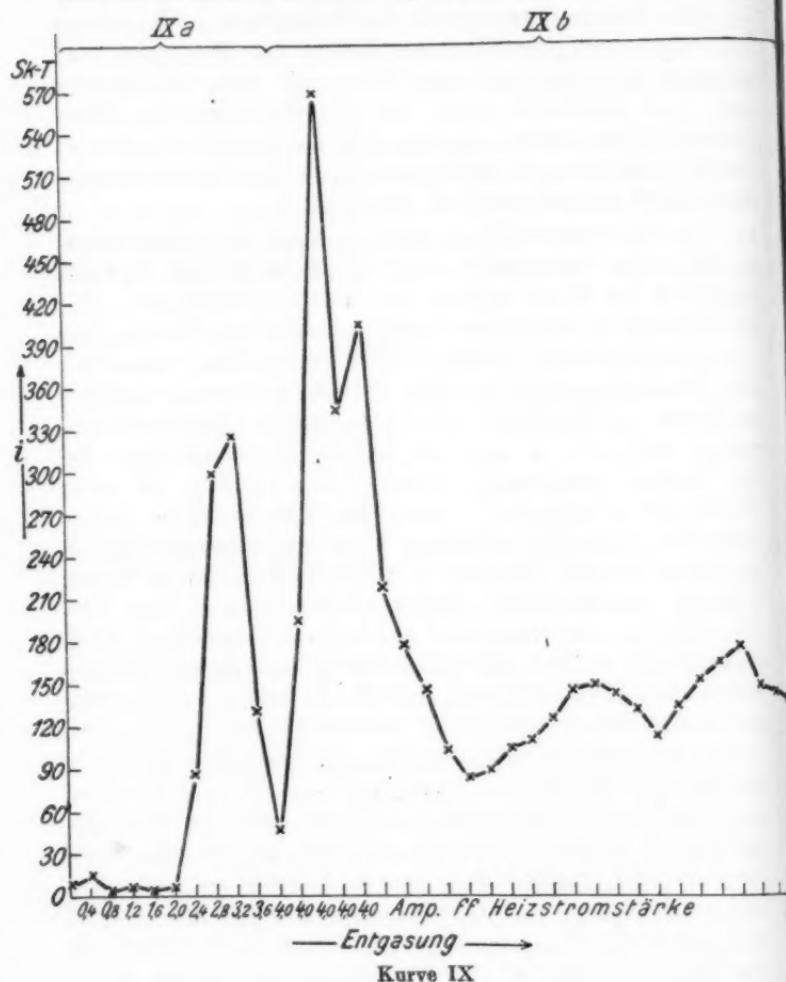
Schlitz hindurchtreten können, sondern auf den Auffangzylinder treffen müssen, dieser Effekt nicht auftreten. Dieser Fall war im Versuchsrohr 2 verwirklicht (vgl. S. 82).

VI. Nachdem nun durch die Beobachtung sich ergeben hat, daß der lichtelektrische Effekt der Wechselwirkung zwischen dem Gasdruck der Röhre und dem des Metalles folgt, und annähernd linear mit der Gasfreiheit des Oberflächenbezirkes wächst, ergeben sich die folgenden Leitlinien für die Behandlung des Photometalles, um den lichtelektrischen Metalleffekt möglichst rein zu erhalten:

1. Das Röhrenvakuum ist so hoch als möglich zu halten. Je höher das Photometall ent gast ist, desto geringer muß der Gasgehalt der Röhre und der der übrigen Metalle sein. Die Gasbeladung des Oberflächenbezirkes bewirkt eine Verringerung des lichtelektrischen Effektes. Diese Gasbeladung wächst mit dem Druckunterschied zwischen Röhrenvakuum und Gasdruck im Innern der Metallfolie. Eine ganz geringe Druckverschlechterung, wie sie z. B. auch bei kleinen Niveausenkungen der die Gasfalle umgebenden flüssigen Luft eintritt, ist unter Umständen entscheidend. Kann das Röhrenvakuum infolge dauernder Gasquellen überhaupt nicht zum extremen Vakuum gesteigert werden, so muß der Photoeffekt eines in diesem Vakuum hochgeglühten Metalles verschwinden. Das Verschwinden ist aber verursacht durch etwas Sekundäres, durch den Sprung, welchen der Gasdruck an der Grenze Metall-Röhrenvakuum erleidet und ist um so eindrücklicher, je größer das Gefälle ist.

2. Je höher die innere Entgasung des Metalles ist, bis zu welcher die allmähliche Steigerung der Temperatur führt, desto langsamer muß die Steigerung derselben und vor allem der Abstieg wieder zum Temperaturminimum geschehen; denn auch die Gasaufnahme eines Metalles ist um so heftiger, je steiler der Sprung von der Glühtemperatur auf die Zimmer temperatur ist. Langsames Abkühlen hält eine Rückdiffusion des Gases, welches bei der Höchsttemperatur in die Röhre getreten ist und sich noch in der Nähe des zu entgasenden Metalles befindet, zurück, bis es von den Pumpen fort genommen ist.

Kurve IX zeigt den lichtelektrischen Effekt des Tantals (Versuchsrohr 4, vgl. Seite 84), bei welchem die eben dargelegten Leitlinien berücksichtigt worden waren, indem



1. das Metall langsam vorent gast wurde, je eine halbe Minute mit dem auf IXa angeschriebenen Heizstromstärken (4,0 Amp. ist hohe Weißglut des Tantals). Die Erwärmung

mit 3,6 Amp., bzw. dann erst recht mit 4,0 Amp. haben eine Druckverminderung des Metalles zur Folge, welcher die Verbesserung des Röhrenvakums noch nicht gefolgt ist. Deshalb steigt nach dem Abkühlen des Metalles die Gasbeladung an der Oberfläche und der lichtelektrische Effekt ist kleiner geworden.

2. Das Entgasen des Metalles wurde daraufhin unterbrochen, das Pumpen hingegen fortgesetzt. Die nach langem Pumpen wieder einsetzende Erhitzung des Tantals geschah mit derselben Temperatur, mit welcher zuletzt geheißt worden war, mit 4,0 Amp. Die Erhöhung auf die Höchsttemperatur wurde sehr allmählich vorgenommen, desgleichen das Zurückgehen auf Zimmertemperatur. Jede Erhitzung dauerte eine Viertelstunde (fünf Minuten Höchsttemperatur).

3. Um den Pumpen Gelegenheit zu geben, das Gas, welches sich während der Abkühlung etwas aufgelagert hatte, wenigstens wieder zum Teil abzusaugen, kam der lichtelektrische Effekt erst eine Viertelstunde nach Abstellen des Heizstromes zur Beobachtung.

4. Die Dauer der Belichtung nach der eben erwähnten Viertelstunde wurde gerade so lang bemessen, um noch eine einwandfreie Feststellung des Effektes zu ermöglichen. Langes Belichten war zu vermeiden.

Die Kurve IXb zeigt, daß das Röhrenvakuum zunächst so gut war, daß es die durch das Glühen austretenden Gase aufnehmen konnte und trotzdem noch besser war als das Metallvakuum. Die von Gas freie Metalloberfläche gibt deshalb einen sehr großen lichtelektrischen Effekt. Der weitere Verlauf der Kurve zeigt wechselnden lichtelektrischen Effekt bei fortschreitender Metallentgasung und dauerndem Pumpen als Wirkung wechselnder Gasbeladung der Metalloberfläche. Es ist jedoch die Tendenz des lichtelektrischen Effektes unverkennbar, im Verlauf des Entgasungsprozesses aus einem tiefen Minimum herauszuwachsen. Diese Tendenz erklärt sich dadurch, daß

1. der Gasdruck in der Zelle und in den die Photoelektrode umgebenden Metallen infolge der Gesamtentgasung weitgehend herabgesetzt wird und damit auch die Möglichkeit, die Photoelektrode an ihrer Oberfläche nach jeder Erhitzung

(Entgasung) mit Gas zu beladen und den lichtelektrischen Effekt zu verkleinern;

2. der Gasgehalt im Photometall dauernd infolge Pumpens und Glühens nach und nach so erniedrigt wird, daß die ausgetriebenen Gasmengen auch ein sehr gutes Röhrenvakuum schließlich nicht mehr so stark — als Ursache einer Gasbeladung der Oberfläche — verschlechtern können, weil die Pumpen die austretenden Gasspuren fast im Augenblick des Entweichens aus dem Metall wegnehmen;

3. der Gasgehalt der Photozelle als solcher dauernd absolut verbessert wird und der Oberflächenbezirk der Photoelektrode sich darum mit immer weniger Gas beim Abkühlen beladen kann. (Die Meßreihe konnte nicht weiter geführt werden, da infolge der langen Erhitzung ein Kontakt in der Röhre sich gelockert hatte.)

VII. Die Messungen am Tantal können bei den ihnen durch die folgenden Gründe mechanischer Unvollkommenheit anhaftenden Mängeln keine Absolutwerte ergeben, sie haben lediglich qualitativ-quantitative Bedeutung.

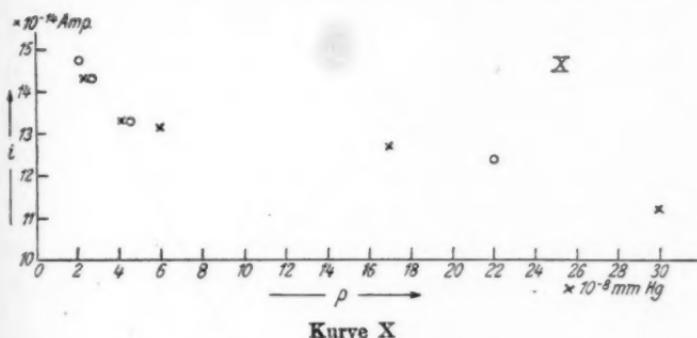
1. Die Tantalfolie war aus Tantaldraht ohne eigens hierzu vorgerichtete maschinelle Einrichtung von mir mit einer Handwalze gewalzt worden. Es ist zu vermuten, daß der Querschnitt der Folie bei der nicht völlig gleichmäßig möglichen Drehung des Räderwerkes der Walze nicht überall gleich gewesen ist. Dies hat zur Folge, daß

2. in der Folie Spannungen auftraten, welche Lageveränderungen der Folie im Gefolge hatten. Dies zeigt sich besonders beim Glühen, so daß

3. die Entgasung des Auffangzyinders durch Elektronenbombardement unterbleiben mußte, weil die glühende Tantalfolie so nahe an den Auffangzyylinder rückte, daß beim Anlegen einer hohen Spannung die Möglichkeit eines Kurzschlusses vorhanden war. In den Röhren mit Tantal war also kein extremes Vakuum zu erzeugen. Dies ist auch die Ursache, daß der Anstieg des lichtelektrischen Effektes auf Kurve IX durch Teilminima hindurchgeht.

Kurve X zeigt nun, daß der lichtelektrische Effekt eines extrem entgasten Photometalles, des Platins, linear ansteigt mit der dauernden Verbesserung eines extremen Röhrenvakuum. Das

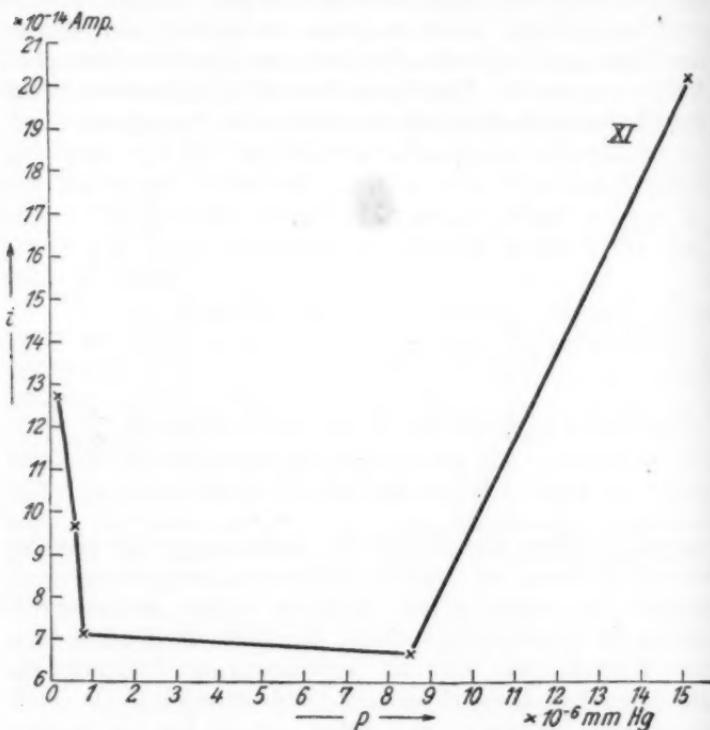
Platin war rund 16 Stunden mit 6,0 bzw. 6,8 Amp. — eine Steigerung über diese Heizstromstärke hinaus war nicht möglich, weil dadurch die Röhre gefährdet worden wäre — hoch entgast worden; der Gasgehalt war also so extrem niedrig, daß die geringste Druckerhöhung in der Röhre, wie sie z. B. durch den Abschluß des Röhrenvakums von den Pumpen bewirkt wird, eine nicht direkt meßbare Gasbeladung der Metalloberfläche und damit eine Verkleinerung des lichtelektrischen Effekts verursacht. Die Werte, die der lichtelektrische Effekt des Platins nach Abschluß der Röhre vom Pumpensystem noch



aufweist, müssen also infolge der Gasbeladung des Metalles wesentlich kleiner sein, als dem indizierten Drucke entsprechen müßte. Da Kurve X bei laufender Pumpe aufgenommen worden ist, nachdem noch einmal das Platin 20 Minuten hoch geglüht worden war, wird die Gasbeladung des Photometalles, die durch den Abschluß erreicht wird, vermieden, die lichtelektrischen Stromwerte sind höher, als sie bei den gleichen Drucken in der abgeschlossenen Photozelle sind. Die Werte werden ferner größer, weil sich infolge des Pumpens der trotzdem noch vorhandene Gasgehalt des Photometalles verringert. Die Beobachtungen wurden an zwei einander folgenden Tagen gemacht (0 am zweiten Tage).

VIII. Der Nachweis für die Richtigkeit der bisherigen Darlegungen ist noch dadurch zu führen, daß in die abgeschlossene Zelle absichtlich Spuren von Gas — Wasserstoff — durch das Palladiumrörchen gegeben werden.

Kurve XI zeigt, daß der lichtelektrische Effekt des *Platins* infolge der absichtlich eingeführten, sehr geringen Mengen von Wasserstoff sinkt, daß er nahezu unverändert bei weiterer Zugabe von Wasserstoff im Minimum verharrt, daß er endlich bei noch weiterer Zugabe von Wasserstoff sehr groß wird.

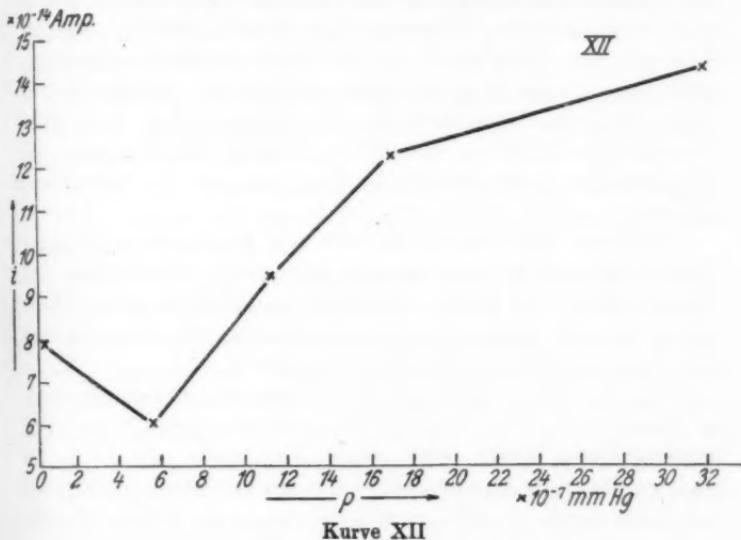


Kurve XI

Der steile Abfall des lichtelektrischen Effekts wird bewirkt durch die infolge der Wasserstoffzugabe ins Röhrenvakuum erfolgten Gasbeladung des Platins. Die nach und nach in das Metall eindringenden Gase vermindern einerseits die Gasmenge im Oberflächenbezirk, andererseits verringern sie auch das Druckgefälle von außen nach dem Metall, weshalb ein weiteres Zugeben von Gas den lichtelektrischen Effekt nicht mehr so heftig herabmindert. Weitere Gaszufuhr täuscht eine ein-

setzende Steigerung des lichtelektrischen Stromes vor, die aber durch Ionenbildung hervorgerufen ist.

Durch das Hineinbringen von Gas in die Zelle haben sich die Metallteile und die Glaswände bis zu einem gewissen Grade mit Gas angereichert. Langes Pumpen wird wohl in der Röhre bei Verbindung mit dem Pumpensystem einen niedrigen Gasdruck, aber kein extremes Vakuum, für welches Ausglühen der Metalle und Ausheizen der Glaswände notwendige Voraussetzung ist, erzeugen. Während des Glühens in einem solchen relativ guten Vakuum nimmt dann ein hoch entgastes



Metall Gas auf, vor allem während des Abkühlens. Ein kurzes, 20 Minuten dauerndes Glühen des Platins muß darum eine andere Beschaffenheit des Photometalles hervorrufen, als sie in einem extremen Vakuum möglich war.

Kurve XII zeigt den lichtelektrischen Effekt von Platin, welches in einem relativ guten Vakuum 20 Minuten hoch ge-glüht worden war. Stufenweises Verschlechtern des Röhren-vakuums durch Wasserstoffzugabe kann darum nicht die in Kurve XI dargestellten Vorgänge reproduzieren, sondern nur eine qualitative Bestätigung der Hypothese ergeben, daß für

den lichtelektrischen Effekt der Gasdruck an der Oberfläche maßgebend ist, welcher in der Versuchszelle nicht mehr der gleiche ist.

Durch die vorstehenden Experimente ist eindeutig gezeigt, daß Außenvakuum und Metallvakuum nicht für sich die Höhe des Photoeffekts bestimmen, sondern daß diese durch beide Faktoren und ihr gegenseitiges Verhältnis wesentlich bestimmt ist, aber mit zunehmender Entgasung beider fortgesetzt ansteigt. Die Hallwachssche Beobachtung der scheinbaren Abnahme des Photoeffektes der Metalle erklärt sich im Lichte der Untersuchungen folgendermaßen: Bei hohem Außenvakuum und unvollständiger Entgasung der Metalloberfläche werden Gase aus dem Metallinnern an die Metalloberfläche angesaugt, dort aber durch Kapillarkräfte weitgehend zurückgehalten. Dann wird die Gasschicht der Oberfläche durch Ionisation Polarisationsschicht und der lichtelektrische Effekt nimmt bei zunehmendem Außenvakuum so lange ab, als die Gasschicht zunimmt.

Entfernt man durch Erhitzen der Metalloberfläche oder durch Abwarten die dort sitzende Gasschicht, erhöht also das „Innenvakuum“ im Metall, so nimmt der lichtelektrische Effekt wieder zu, und steigend zu, je weitgehender das Innenvakuum sich dem extremen Außenvakuum angleicht.

Die im Jahre 1920 auf der Naturforscher-Versammlung in Nauheim von Hrn. Prof. Marx geäußerte Ansicht, daß der lichtelektrische Effekt nach seiner Versiegung auf  $1\%$  im Hallwachsschen Experiment, bei weiterer Verbesserung des Vakuums durch ein Minimum geht, und zum reinen Metalleffekt ansteigt, ist demnach zutreffend. Die Polarisationsschicht in den okkludierten Gasen der Metalloberfläche, welche die Hallwachssche Versiegung bedingt, hat mit dem eigentlichen Photoeffekt nichts zu tun. Die großen Werte aber, welche vor Eintritt des Minimums, also bei höheren Gasdrucken des Außenvakuums beobachtet werden, erklären sich daraus, daß bei höherem Außendruck eine ungleich geringere Anreicherung von Gas an der Metalloberfläche zu erwarten ist, eine Doppelschicht sich also nicht ausbildet, und überdies die Ionisation der Gasreste eine scheinbare Steigerung des Photoeffektes bewirkt, die mit dem wahren Metalleffekt nichts zu tun hat.

**D. Zusammenfassung.**

Die Summe aller Versuche hat ergeben, daß

1. das Außenvakuum einer lichtelektrischen Zelle — das Vakuum der die Photoelektrode umgebenden Metalle — begriffen — den lichtelektrischen Effekt eines Metalles bestimmt; denn

a) eine Verbesserung des Röhrenvakums setzt die Gasbeladung des Photometalles herab und vergrößert den lichtelektrischen Effekt;

b) eine Verschlechterung des Röhrenvakums verstärkt die Gasbeladung des Photometalles und verringert den lichtelektrischen Effekt;

c) ein sehr gutes Röhrenvakuum verhindert die Gasbeladung eines sehr gut entgasten Photometalles und ermöglicht somit den reinen Metalleffekt;

d) ein nicht gutes Röhrenvakuum erhöht die Leitfähigkeit im Versuchsrohr und täuscht somit einen hohen lichtelektrischen Effekt vor;

2. der Entgasungszustand des Photometalles den lichtelektrischen Effekt bestimmt; denn

a) ein nicht sehr hohes Metallvakuum gibt in einem relativ guten Röhrenvakuum keine Ursache zur Gasbeladung der maßgeblichen Oberflächenschicht des Metalles und bewirkt einen hohen Photoeffekt;

b) ein sehr hohes Metallvakuum in einem relativ schlechteren Röhrenvakuum verursacht eine Gasbeladung der Metallocberfläche und dadurch einen kleinen Photoeffekt, bzw. Verschwinden des Photoeffekts;

c) ein sehr hohes Metallvakuum in einem extremen Röhrenvakuum gibt keine Gasbeladung des Photometalles und darum die Möglichkeit, einen hohen Metalleffekt zu beobachten;

3. also der lichtelektrische Effekt weder allein vom Entgasungszustand des Photometalles, noch von dem der Röhre allein, noch von der absoluten Höhe beider allein abhängt, sondern nur von dem Gaszustand an der Metallocberfläche. Dieser aber ist bei thermischer Entgasung des Metalles und mechanischer Evakuierung des Außenvakuum Funktion des — nur langsam sich ausgleichenden — relativen Druckunter-

schiedes des Gases im Metall und des Gasdruckes außen. Mit abnehmender Oberflächengasbeladung steigt der lichtelektrische Effekt.

Vorliegende Arbeit<sup>1)</sup> ist auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Marx im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Geheimen Hofrat Prof. Dr. Otto Wiener für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit und für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er alle Hilfsmittel des Institutes zur Verfügung gestellt hat, und Hrn. Prof. Dr. Erich Marx für die Anregung zu dieser Arbeit und für die dauernde Unterstützung ergebenst zu danken. Ebenfalls sei den Freunden und Förderern der Universität Leipzig für die finanzielle Hilfe zur Beschaffung der Röhre, der Helmholtz-Gesellschaft für die Überlassung eines Elektrometers, sowie der Firma Körting & Mathiesen für den schenkungsweise überlassenen Transformator zur Wirbelstromheizung bestens gedankt.

Leipzig, im Dezember 1925.

---

1) Die Ergebnisse dieser Arbeit sind gelegentlich eines Referates bereits am 8. Juni 1925 zur Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden vorgetragen worden.

(Eingegangen 11. März 1926)

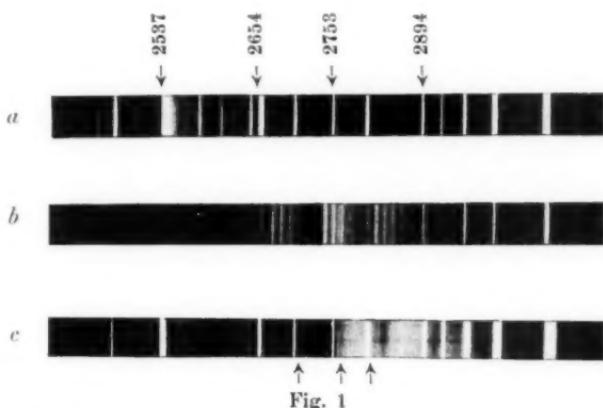


Fig. 1

- a Quecksilberlampespektrum
- b Fluoreszenzspektrum des Benzoldampfes bei höheren Drucken
- c Fluoreszenzspektrum des festen Benzols bei  $0^\circ$   
(Die Pfeile deuten auf Bandkanten hin)

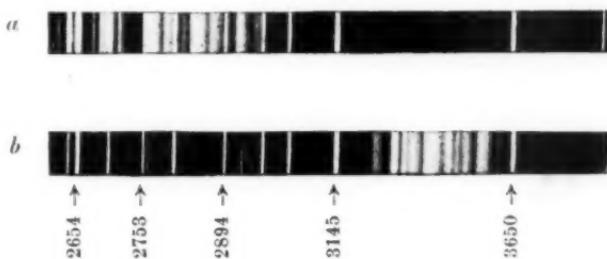


Fig. 2

- a Emissionsspektrum des festen Benzols bei  $-190^\circ$
- b Emissionsspektrum des festen Naphthalins bei  $-190^\circ$